Jahrgang VI
1928

Lieferung 7/9
Seite 69—112

MIKROCHEMIE

Internationale Zeitschrift
für das Gesamtgebiet der Mikrochemie und Mikrophysik

Eigentümer und Herausgeber:

Ing. J. Hellmann und **Privatdozent Dr. Rob. Strebinger.**

Redaktion: **Priv.-Doz. Dr. Rob. Strebinger,** Wien, IV. Postamt 126, Postfach

Nachdruck sämtlicher Artikel nur mit Bewilligung der Redaktion gestattet.

Unter Mitwirkung von:

Professor H. AMBRONN (Jena), Professor J. C. BOCK (Milwaukee, U. S. A.), Professor E. M. CHAMOT (Ithaca, U. S. A.), Professor H. CRANNER † (Aas, Norwegen), Dr. O. DAFERT (Wien), Professor G. DENIGÈS (Bordeaux), Professor A. ECKERT (Tetschen-Liebwert), Professor F. EHRENHAFT (Wien), Professor F. EMICH (Graz), Dozent Dr. F. FEIGL (Wien), Professor E. FREUND (Wien), Professor R. GRENGG (Wien), Professor W. HABERFELD (Sao Paolo, Brasilien), Dr. K. HOROVITZ (Torronto), Professor H. KASERER (Wien), Dr. J. KISSER (Wien), Professor G. KLEIN (Wien), Professor Dr. P. D. C. KLEY (Delft, Holland), Professor L. KOFLER (Innsbruck), Dr. I. M. KOLTHOFF (Utrecht, Holland), Professor H. LIEB (Graz), Dr. G. LUNDE (Oslo, Norge), Professor R. MARESCH (Wien), Dozent A. MAYRHOFER (Wien), Professor H. MOLISCH (Wien), Professor L. MOSER (Wien), Professor F. PANETH (Berlin), Professor J. K. PARNAS (Lemberg), Professor V. PATZELT (Wien), Professor W. PAULI (Wien), Dozent Dr. H. PETTERSSON (Göteborg, Schweden), Prof. E. PHILIPPI (Innsbruck), Professor P. E. PICK (Wien), Professor F. PREGL (Graz), Professor E. PRIBRAM (Wien), Professor E. H. RIESENFELD (Berlin), Professor O. RICHTER (Brünn), Professor L. ROSENTHALER (Bern), Dozent P. SAXL (Wien), Professor H. SIEDENTOPF (Jena), Professor R. WASICKY (Wien), Professor F. ZARIBNICKY (Wien), Professor R. ZSIGMONDY (Göttingen).

Inhalt:

Originalabhandlungen

	Seite
F. Böck und K. Beaucourt: Ueber Fehlerquellen bei der Organischen Mikroelementaranalyse	69
E. M. Chamot und C. W. Mason: Microscopic Chemical Reactions of the acids of Chlorine, Bromine and Iodine	82
K. L. Maljaroff: Anwendung der Oxalsäure in der mikrochemischen Analyse	92
A. Friedrich: Ueber die Molekulargewichtsbestimmung nach Barger-Rast	97
K. L. Maljaroff: Eine einfache Vorrichtung zum Mikrofiltrieren	103
O. Hackl: Mikrochemischer Nachweis des Silbers als Sulfat	106
Referate	108
Bücherschau	109

Mit 8 Abbildungen.

Die Zeitschrift erscheint 1—2mal im Vierteljahre, im Umfange von mindestens 12 Lieferungen.

Institute for mechanical Precision

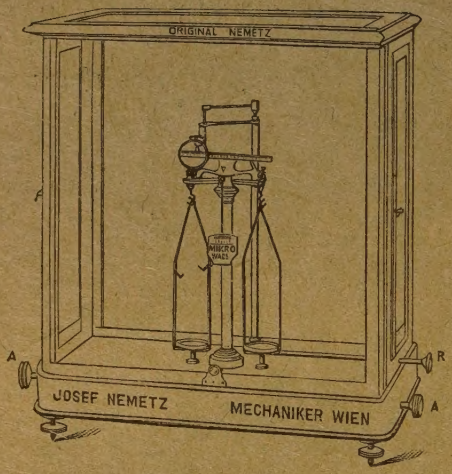
Established 1874 **JOS. NEMETZ** Established 1874

Vienna, V./1 Sonnenhofgasse Nr. 4. Telephon 64-29.

Philadelphia 1221 Archstreet Pa. U. S. A.

Scales of Microchemistry

Scales Mikrohydrostatic



All Laboratory Apparatus and Reagents for microchemistry

Especialy Reagents of **F. Feigl,** Indicators for the Determination of H-Jon Concentrations. Analytical Balances, Automatic Balances **Patent Nemetz,** Rider Carrier **Patent Nemetz,** Analytical Weights for Druggists, Jewelers, Bankers and other Commercial and Scientific Purposes.

Demand Catalogue Nr. 1928.

Originalabhandlungen.

Ueber Fehlerquellen bei der Organischen Mikroelementaranalyse.

I. Stickstoffbestimmung nach Dumas.

Von Friedrich Böck und Karl Beaucourt.

(Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule, Wien.)

Mitteilungen über Schwierigkeiten bei der Ausführung der Stickstoffbestimmung nach Dumas und Angaben über Verbesserungen oder Abänderungen der von Pregl[1] angegebenen Methode sind mehrfach gemacht worden.

Auch in unserem Institute fielen die Resultate bei einer großen Anzahl von Bestimmungen stets um 0,4 bis 0,7% zu hoch aus, obwohl mit der größten Sorgfalt ans Werk gegangen wurde. Durch Blindversuche konnte bald die Ueberzeugung gewonnen werden, daß die Ursache der zu hohen Werte in der Rohrfüllung gelegen sein mußte. Bei gewöhnlicher Temperatur wurden einwandfreie Mikroblasen erhalten, beim Erhitzen des Rohres wurden sie bedeutend größer und der richtig ausgeführte Blindversuch ergab eine Gasblase von zirka 0,02 bis 0,03 ccm Inhalt. Ein unmittelbar, also ohne Oeffnen des Rohres, nachfolgender Blindversuch zeigte aber ein ganz anderes Resultat: die erhaltene Gasblase war äußerst klein, zirka 0,0005 bis 0,0018 ccm (Durchmesser der Gasblase schätzungsweise 1 bis 1,5 mm). Ein frisch gefülltes Rohr, also unter Erneuerung der „wechselnden Füllung", ergab im Blindversuch wieder jene fehlerhafte Gasmenge. Dieser Befund steht in Einklang mit den von Flaschenträger[2] gemachten Erfahrungen und bestätigt die Vermutung, daß die Hohlräume des groben, drahtförmigen Kupferoxyds in der Kälte nicht vollständig durch den Kohlendioxydstrom von unabsorbierbaren Gasen befreit werden.

Flaschenträger[3] empfiehlt daher — dieser Tatsache Rechnung tragend — das grobe Kupferoxyd für einige Analysen im Rohr zu belassen, so daß sich die mit jeder Analyse zu wechselnde

[1] F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, II. A., Springer, Berlin 1923.

[2] Zeitschr. f. angew. Chemie 39, 717.

[3] loc. cit.

Füllung nur auf das feine Kupferoxyd in einer Länge von zirka 15 cm beschränkt. Eine Nachprüfung dieser Methode lieferte uns in der Tat vollkommen brauchbare, ja fast theoretische Resultate.

Shintaro Ogawa[4] bestätigt gleichfalls die Flaschenträgersche Beobachtung und entfernt die Luft aus den Hohlräumen des Kupferoxyds, in Anlehnung an die Angaben Berls[5], durch wiederholtes Evakuieren und Füllen des Verbrennungsrohres mit Kohlendioxyd.

An anderen Quellen für die Zumischung von Fremdgasen zum Stickstoff kämen theoretisch in Betracht: a) Dissoziation des Kupferoxyds in Oxydul und Sauerstoff (Gegenmittel endständige Kupferschicht), b) Reduktion von Kohlendioxyd am glühenden Kupfer zu Kohlenoxyd (Gegenmittel endständige Kupferoxydschicht), c) Diffusion von Luft durch die Kautschukverbindungen, bzw. von Luft oder Flammengasen durch die glühende Glaswand des Rohres und d) Fremdgasgehalt des Spülkohlendioxydes.

Bezüglich der beiden ersten Möglichkeiten scheinen die Meinungen geteilt zu sein. In einer kürzlich erschienenen Arbeit von E. Brody und Th. Millner[6] wird der Sauerstoffpartialdruck über Kupferoxyd bei 600° C zu 10^{-3} mm berechnet, was allerdings für Dumas-Bestimmungen katastrophal wäre, wenn bei ihnen die Einstellung des Gleichgewichtes erreicht würde. Andererseits berechnen diese Autoren das Konzentrationsverhältnis $[CO]/[CO_2]$ beim Ueberleiten von Kohlendioxyd über Kupfer bei 600° C zu 10^{-10}, allerdings bei Verwendung vollkommen trockenen Gases, und können auch experimentell kein Kohlenoxyd nachweisen. Ob dieses Resultat auf den Fall der Dumas-Bestimmung ohneweiters übertragbar ist, muß dahingestellt bleiben, da es sich hiebei um Anwesenheit von Wasserdampf handelt.

In nachstehender Arbeit soll zur Klärung dieser Fragen einiges beigetragen werden.

I. Zur Untersuchung des Einflusses der relativen Lage der Kupferschicht im Rohr dienten vergleichsweise Stickstoffbestimmungen an gleichen Substanzen in zwei nach Pregl (Kupfer mittelständig), bzw. nach Dubsky-Funk (Kupfer endständig) gefüllten Röhren (Fig. 1):

---

[4] Science Reports Tohoku Imp. Univ. 16, 667; C. 1928, I 380.
[5] B. 59, 897.
[6] Zeitschr. f. anorg. u. allg. Ch. 164, 86 (1927).

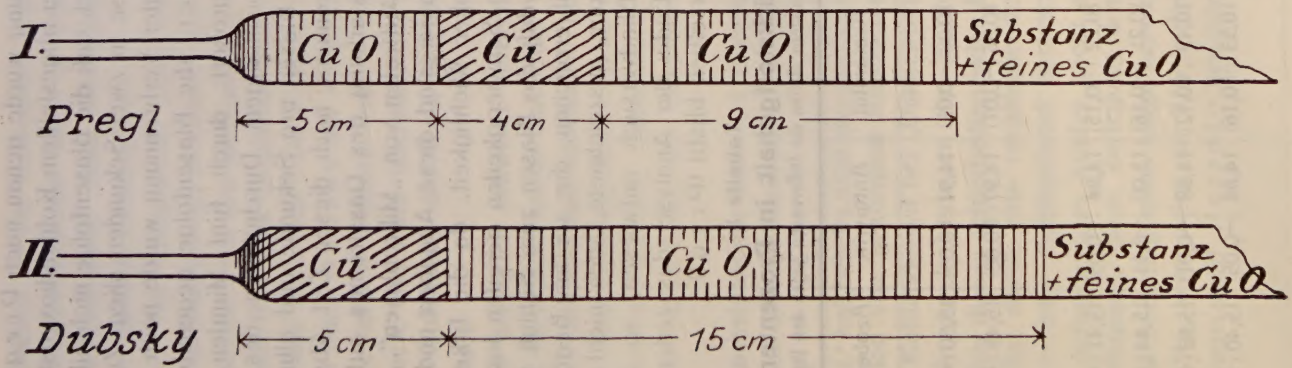

I.
CuO
Cu
CuO
Substanz
+feines CuO
Pregl
5cm
4cm
9cm
II.
Cu
CuO
Substanz
+feines CuO
Dubsky
5cm
15cm

Fig. I.

Die Verbrennung wurde genau nach Pregls Vorschrift vorgenommen, also bei abgestelltem Kohlendioxydstrom, und namentlich darauf geachtet, daß die Blasenfolge nicht über das geforderte Maß von einer Blase in zwei Sekunden stieg. Zum Ausspülen des Rohres nach erfolgter Verbrennung wurde nach den Angaben von Flaschenträger[7] die Blasenfolge gegenüber Pregls Vorschrift etwas vergrößert: durch fünf Minuten eine Blase pro Sekunde unter nochmaligem Durchglühen des Rohres, weitere fünf Minuten zwei Blasen pro Sekunde und allmähliches Kleinerstellen des Langbrenners, nach dieser Zeit Abstellen des Langbrenners und Verstärkung des Gasstromes auf drei Blasen pro Sekunde bis zum Auftreten von „Mikroblasen".

Für den Anfänger sind diese Angaben und deren genaueste Einhaltung von großer Wichtigkeit, da die Erkennung des Endes der Analyse einige Schwierigkeiten bereiten kann. Die Tatsache besteht jedenfalls, daß die Blasen zum Schluß der Analyse nicht mehr jene Kleinheit erreichen, die sie am Beginn derselben, bei kalt gehaltenem Rohr, auszeichnete, auch nicht jene, die sie bei heißem Rohr im Blindversuch aufwiesen, so daß als einziges Kriterium für das Ende der Analyse das zeilenweise Aufsteigen und Ueberholen derselben bleibt (Pregl).

Tabelle I.

Stickstoffgehalt in Prozenten.

Die Zahlen in den Klammern stellen die Differenzen gegen den theoretischen Wert dar.

Rohrfüllung nach	Acetanilid	Antipyrin	Azobenzol	Nitrosodimethylanilin
Pregl	10,28 (−0,09)	14,94 (+0,05)	15,50 (+0,12)	18,68 (+0, 02)
Kupfer mittelständig	10,36 (−0,01)	14,97 (+0,08)	15,45 (+0,07)	18,71 (+0,05)
Dubsky	10,22 (−0,15)	14,84 (−0,05)	15,41 (+0,03)	18,93 (+0,27)
	10,21 (−0,16)	15,00 (+0,11)	15,44 (+0,06)	18,85 (+0,19)
Kupfer endständig	10,49 (+0,12)	14,88 (−0,01)	15.58 (+0.20)	18,79 (+0,13)
	10,53 (+0,16)	14,84 (−0,05)	15,40 (+0,02)	18,56 (−0,10)
Berechnet	10,37	14,89	15,38	18,66

[7] loc. cit.

Aus diesen Zahlen ist ein eindeutiger Einfluß der Lage des Kupfers auf das Analysenresultat nicht zu erkennen. Selbst die etwas hohen Stickstoffwerte beim Nitrosodimethylanilin überschreiten kaum die normale Fehlergrenze.

H. Fischer[8] hat festgestellt, „daß beim systematischen Durchprüfen von Substanzen von besonders schwer verbrennlichem Charakter die Resultate nach der Methode von Dubsky unsicher wurden, jedoch nach Pregls Originalmethode die schwankenden Werte fast momentan aufhörten". Da Fischer bei seinen Stickstoffbestimmungen nach Dubsky nur an p-Chlornitrobenzol und Dinitrobenzoesäure neben Fehlern von + 0,69, + 0,39, + 0,35 bzw. + 0,44% auch, und zwar überwiegend, gute Werte erhielt, scheint uns seine Ablehnung der Dubskyschen Methode nicht zureichend begründet.

Um uns auch bezüglich schwerer verbrennbarer Substanzen ein eigenes Urteil zu bilden, wurde daher der Vergleich noch auf p-Chlornitrobenzol und Dinitrobenzoesäure, bei welchen Stoffen H. Fischer die schlechtesten Werte erhalten hatte, ferner auf Dinitranilin, Trichlordinitrobenzol, Pikrinsäure, Dinitrophenol und Dinitrodiphenyläther ausgedehnt. Die Substanzen waren sämtlich analysenrein.

Aus den in nachstehender Tabelle II zusammengestellten Werten kann wieder nur die Gleichwertigkeit der beiden Rohrfüllungen abgeleitet werden.

Limpricht[9] hat bereits 1858 die Beobachtung gemacht, daß ein durch Reduktion von gekörntem Kupferoxyd mit Wasserstoff erhaltenes Kupfer Kohlendioxyd bei „Dunkelrotglut" zu Kohlenoxyd zerlegt und konnte durch Verlegen des Kupfers zwischen zwei Kupferoxydschichten diesen fehlerbedingenden Einfluß ausschalten. Lautemann[10] hat durch eine vergleichende Untersuchung die Angaben Limprichts dahingehend einzuschränken vermocht, daß nur poröses, schwammiges Kupfer, nicht aber kompaktes, in Form blanker Drehspäne, diese Zerlegung des Kohlendioxyds in einem das Resultat beeinflußenden Maße hervorruft (schwammiges Kupfer zerlegte 1,3%, kompaktes nur 0,05% des Kohlendioxyds in Kohlenoxyd und Sauerstoff). Perrot[11] berichtete, daß auch kom-

[8] B. 51.1322.
[9] Ann. 108, 46.
[10] Ann. 109, 301.
[11] C. r. 48, 53; Ann. 109, 304.

Tabelle II.

Stickstoffgehalt in Prozenten.

Die Zahlen in den Klammern stellen die Differenzen gegenüber den berechneten Werten dar.

Rohrfüllung nach	p-Chlor-nitrobenzol	Trichlor-dinitrobenzol	Dinitro-benzolsäure	Dinitranilin	Pikrinsäure	Dinitro-phenol	Dinitrodi-phenyläther
Pregl Kupfer mittelständig	8,77 (−0,12)	10,17 (−0.15)	13,30 (+0,08)	22,90 (−0,06)	18,39 (+0,05)	15,19 (−0,02)	10,76 (−0,01)
	8,85 (−0,04)	10,28 (−0,04)	13,27 (+0,05)	22,97 (+0,01)			
	8,93 (+0,04)	10,22 (−0,10)	13,39 (+0,17)	22,96 (0,00)			
	8,85 (−0,04)	10,26 (−0,06)	13,34 (+0,12)	23,20 (+0,24)			
Dubsky Kupfer endständig	8,86 (−0,03)	10,12 (−0,20)	13,22 (0,00)	23,20 (+0,24)	18,18 (−0,16)	15,26 (+0,05)	10,79 (+0,02)
	8,75 (−0,14)	10,08 (−0,24)	13,14 (−0,08)	22,96 (0,00)			
	9,11 (+0,22)	10,29 (−0,03)	13,33 (+0,11)	23,04 (+0,08)	18,30 (−0,04)	15,07 (−0,14)	10,85 (+0,08)
	8,97 (+0,08)	10,60 (+0,28)	13,39 (+0,17)	23,16 (+0,20)			
Berechnet	8,89	10,32	13,22	22,96	18,34	15,21	10,77

paktes, durch etwas Eisen oder Messing verunreinigtes Kupfer den in Rede stehenden Effekt hervorbringt. Eine Bestätigung dieser Beobachtung liegt aus jüngster Zeit vor und wurde von Cherbuliez[12] gegeben. Eine 7 cm lange Kupferspirale im Gewichte von 20 g, von 0,3 mm Drahtdurchmesser und einer Oberfläche von 50 qcm, mit 0,12% Eisen und 1,15% Zink verunreinigt, gab, fünfzehn Minuten in einem „langsamen" Kohlendioxydstrom auf „mäßige Rotglut" erhitzt, Veranlassung zur Bildung von 0,8 ccm Kohlenoxyd.

Diese und ähnliche, sowie eigene Beobachtungen haben Pregl veranlaßt, das reduzierte Kupfer gleichfalls zwischen zwei Kupferoxydschichten, ins Innere, an den heißesten Teil des Verbrennungsrohres zu verlegen.

Da aus unseren Analysenzahlen ein Einfluß der relativen Lage der Kupferschichte im Rohr auf das Resultat kaum zu erkennen ist, die vorstehend erwähnten Ergebnisse der Versuche von Limpricht, Lautemann, Perrot und Cherbuliez aber, mangels zureichend scharfer Definition der Versuchsbedingungen und Abweichen derselben, von den bei den Mikrostickstoffbestimmungen üblichen Verhältnissen nicht ohneweiters herangezogen werden können, versuchten wir durch gewissermaßen „vergrößerte" Blindversuche die Entscheidung zu bringen.

Die „Vergrößerung" bezog sich auf die Dauer des Durchleitens des Kohlendioxydstromes, während dessen Intensität (eine Blase pro Sekunde) und die Rohrtemperatur (600 bis 650° C), die mit Thermoelement gemessen wurde, den Verhältnissen bei der wirklichen Analyse gleichgehalten wurde.

Die beiden nach Pregl bzw. Dubsky gefüllten Rohre zeigten hiebei weder in der Art und Größe der aufsteigenden Blasen, noch in der Menge des Restgases Unterschiede. Bei beiden Rohren erfolgte nach dem Anheizen Vergrößerung der Gasblasen, doch überstieg das während einstündiger Versuchsdauer sich sammelnde Restgas, namentlich, wenn man seine Menge auf das im Ernstfall zum Ueberspülen des Stickstoffes in das Azotometer nötige Volumen Kohlendioxyd berechnet, nicht die zulässigen Versuchsfehler einer Bestimmung.

Erst als wir über eine 22 cm lange Kupferschicht den Kohlendioxydstrom drei Stunden lang mit der Geschwindigkeit von einer Blase in der Sekunde leiteten, ergab sich, daß beim Erhitzen des

[12] Helv. Chim. Acta 3, 652.

Rohres auf 600 bis 650° C das Volumen des Restgases zirka zweimal so groß war als bei kalt gehaltenem Rohr, eine Erscheinung, die sich beliebig oft reproduzieren ließ. In der Kälte wurden 0,065 ccm Restgas gemessen (auf die Luftfreiheit des Kohlendioxydes wurde für diesen Zweck kein besonderer Wert gelegt), bei auf 650° C erhitztem Rohre jedoch 0,105 ccm. Die Differenz von 0,040 ccm beträgt zirka 0,01% des in dieser Zeit durchgeleiteten Gasvolumens (360 ccm bei einer Gasstromgeschwindigkeit von einer Blase pro Sekunde). Daraus berechnet sich für den Fall einer Analyse mit zirka 90 ccm Spülgas ein Fehler von + 0,01 ccm, der auf Rechnung der Reduktion von Kohlendioxyd durch Kupfer zu Kohlenoxyd zu stellen wäre. Durch Erhöhung der Geschwindigkeit des Kohlendioxydstromes wird dieses Restgas noch vermehrt.

Wird hingegen eine 5 cm lange Strecke des Kupfers vom Schnabel her oxydiert und der Vergleich wie oben ausgeführt, so ist wohl eine Vergrößerung der Blasen beim Erhitzen festzustellen, die sich aber im Volumen des Restgases kaum auswirkt. Auch die Oxydation der ganzen Kupferschicht zu Kupferoxyd ändert hieran nichts mehr.

Diese Befunde stellen aber eine Bestätigung der Angaben Pregls dar und lassen die Rohrfüllung mit endständiger Kupferoxydschicht als eine Sicherungsvorkehrung berechtigt erscheinen. Ueberdies folgt noch aus thermodynamischen Ueberlegungen, daß durch Einschiebung des Kupfers zwischen zwei Kupferoxydschichten die Zusammensetzung der Gasphase beim Verlassen des Rohres die gleiche sein muß, wie wenn das Rohr bloß mit Kupferoxyd gefüllt wäre, gleichgültig, welche Vorgänge sich an der Kupferschicht abspielen mögen.

II. Die Tatsache, daß bei einer Stickstoffbestimmung die im Azotometer aufsteigenden Blasen zum Schluß nie mehr so klein werden wie zu Beginn der Analyse, und die ständige Beobachtung, daß beim Erhitzen des Rohres die Blasen etwas größer werden wie bei gewöhnlicher Temperatur, veranlaßten uns, zu untersuchen, ob nicht eine Diffusion von Luft oder Flammengasen durch das heiße Glas die Ursache dieser Erscheinung sei.

Lindner[13] hat bei Versuchen, die Fehlerquellen der Elementaranalyse einer Deutung und Ausschaltung zuzuführen, die Beobachtung gemacht, daß ein Luftstrom aus leeren Glasröhren geringe Mengen Kohlendioxyd aufnimmt, die nach ihm entweder

[13] B. 59, 2806.

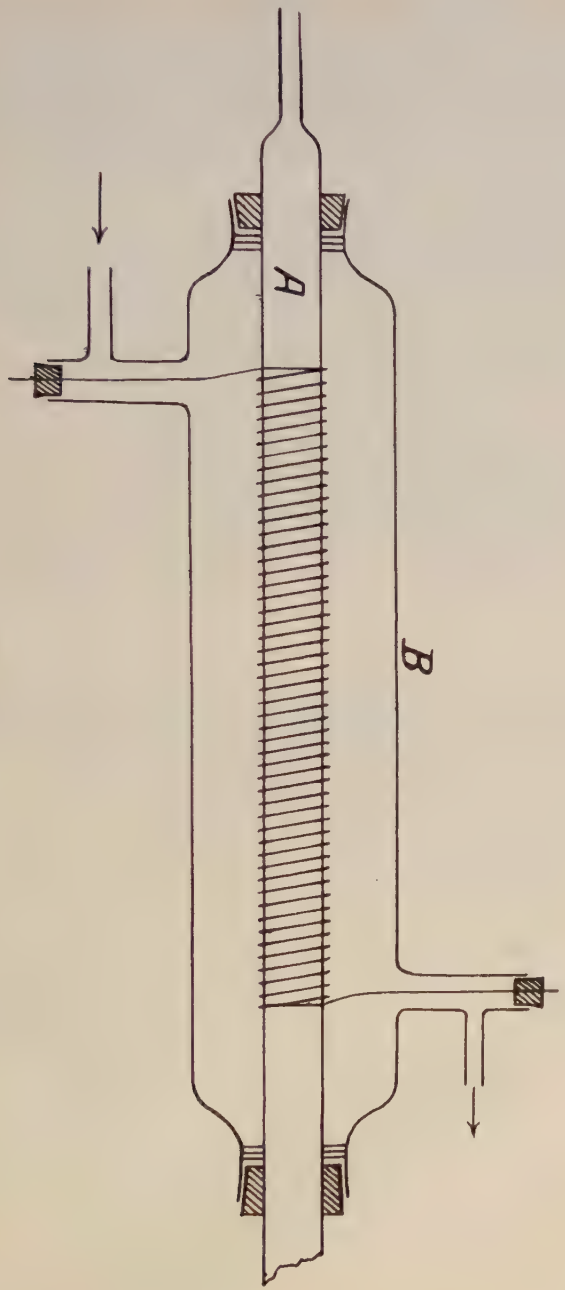


Fig. 11.

aus Resten von Karbonat in der Glasmasse stammen oder durch Diffusion von Flammengasen in denselben gelangen können. Systematische Versuche Lindners bei Anwendung der Widerstandsheizung gaben indes kein sicheres Anzeichen für die Diffusion von Kohlendioxyd und damit auch anderer Gase durch die Glasmasse.

Unsere Apparatanordnung ist aus Fig. II zu ersehen.

Ein Mikro-Verbrennungsrohr aus Supremaxglas A wurde auf einer Länge von 22 cm mit Cekasdraht bewickelt, so daß beim Anschalten dieser Heizspirale an zirka 105 Volt das Rohrinnere konstant auf zirka 600 bis 650° C erhitzt wurde (Messung mit Thermoelement).

Dieses Rohr war mit Asbest und Kork in den „Kühlermantel" B eingedichtet, durch dessen T-förmig gestaltete Ansätze einerseits die Stromzuführungsdrähte führten, andererseits bestimmte Gase ein- und abgeleitet werden konnten. Das glühende Verbrennungsrohr war also außen von einer definierten Gasatmosphäre umgeben, als welche, und zwar durch je drei Stunden, Luft, dann Kohlendioxyd und endlich Wasserstoff verwendet wurde, während innen der normale Kohlendioxydstrom mit einer Blase pro Sekunde durchgeschickt und weiter im Azotometer aufgefangen wurde. Die jeweils im Azotometer in den drei Stunden sich sammelnden Restgase wurden gemessen.

Wäre nennenswerter Gasaustausch zwischen innen und außen durch Diffusion erfolgt, so hätte bei Luft als Mantelgas, und noch mehr bei Wasserstoff, eine Vermehrung des Restgases eintreten müssen, gegenüber dessen Menge im Falle gleicher Gasarten (Kohlendioxyd) außen und innen; das war jedoch nicht der Fall. Gasdiffusion von außen (im Ernstfalle vor allem Wasserstoff, aber auch Luftstickstoff aus den äußeren Flammengasen) käme also zur Erklärung zu hoher Stickstoffwerte nicht in Betracht.

Analoge Versuche für Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen unter Wägung der etwa ins Rohr diffundierenden Gase, wodurch die Versuchsdauer noch beliebig vergrößert werden kann, während sie im obigen Fall durch die Aufnahmsfähigkeit der Lauge im Azotometer beschränkt ist, sind noch im Gange.

Zusammenfassend ist also zu sagen, daß die Lage des reduzierten Kupfers im allgemeinen keinen Einfluß auf das Resultat hat, daß aber Versuchsergebnisse unter extremsten Bedingungen im

Verein mit theoretischen Erwägungen[14] es wünschenswert erscheinen lassen, die reduzierte Kupferschicht nach Pregl ins Innere des Rohres, zwischen zwei Kupferoxydschichten, zu verlegen, zumal keine wie immer gearteten gegenteiligen Gründe von wesentlicher Bedeutung bekannt geworden sind.

II. Zur Bereitung von Kohlendioxyd stehen uns zwei prinzipiell verschiedene Verfahren, die Entwicklung im Kippschen Apparat aus Marmor und Chlorwasserstoffsäure, bzw. aus geschmolzenem Kalium-Natriumkarbonat und Schwefelsäure nach Schöller[15] einerseits und aus Natriumbikarbonat durch Erhitzen andererseits zu Gebote. Der Kippsche Apparat liefert, einmal in entsprechender Weise präpariert, sofort Gas von konstant einstellbarer Geschwindigkeit, während die Bikarbonatröhre für jede einzelne Analyse eine entsprechende Vorbereitung und während dieser stete Kontrolle des Gasstromes durch Beobachtung des Blasenzählers bedarf. Es ist richtig, daß ein nach Pregl frisch gefüllter Kippscher Apparat erst nach 2 bis 3 Tagen ein einwandfreies Gas liefert, dann aber auch fast bis zum Verschwinden des Marmors, auch unter Erneuerung der Säure und jedesmaligem entsprechenden „Entlüften" nichts von seiner Leistungsfähigkeit einbüßt. Die Bikarbonatröhre[16] arbeitet im allgemeinen einwandfrei — das Gas ist vielleicht um etwas besser als das aus Marmor und Chlorwasserstoffsäure entwickelte — erheischt jedoch, wie schon hervorgehoben, im Versuch neben der Beobachtung der Blasenfolge im Azotometer und der verbrennenden Substanz das dauernde Ueberwachen des Blasenzählers und des Flämmchens.

Shintaro Ogawa[17] gibt ein Verfahren an, welches zwar ein sehr gutes Gas liefert, jedoch etwas umständliche Vorbereitungen benötigt. Kohlendioxyd wird aus ausgelesenem, mit Wasser ausgekochtem Marmor und Chlorwasserstoffsäure 1 : 1 (das zur Verdünnung der Säure dienende Wasser wird durch Kochen in einer Kohlendioxydatmosphäre unter vermindertem Druck luftfrei gemacht) in einem Kippschen Apparat entwickelt, der mit einem

---

[14] Pregl, Organische Mikroanalyse II. A. pag. 89 und 90. Vgl. auch F. Holtz, B. 55, 1496.

[15] Zeitschr. f. angew. Chemie, 34, 586.

[16] Für Mikrozwecke erstmalig von Brunner, Chem. Ztg. 1914, 767, angegeben.

[17] loc. cit.

zweiten, auf gewöhnliche Weise gefüllten Kohlendioxyd-Kipp verbunden ist; so gelingt es, die Säure des ersteren stets unter Kohlendioxydatmosphäre zu halten. Im Laufe der Zeit wird aber nach unserer Erfahrung das von dieser Apparatkombination zu erhaltende Gas doch schlechter, so daß auf diese Art das Problem der kontinuierlichen Entnahme von einwandfreiem Gas aus dem Kippschen Apparat auch nicht gelöst erscheint.

L. C. Bannister[18] versieht das Trichterrohr des Kippschen Apparates mit Stopfen und Hahnrohr, saugt die Säure bis zu diesem hoch, verbindet hierauf den Hahn der mittleren Kugel mit der Vakuumpumpe und saugt die Säure sodann bis fast zum Marmor. Nach mehrmaligem Wiederholen dieser Operationen liefert der Apparat dann bereits ein brauchbares Gas. Selbstverständlich ist auf die Dauer, eben in dem Maße, als die Säure die oberflächlichen Partien der Marmorstücke gelöst hat, das Gas nicht mehr ohneweiters verwendbar. Jedenfalls gelingt es auf diese Weise, einen frisch gefüllten Kippschen Apparat in kürzester Zeit gebrauchsfertig zu machen, so daß das 2 bis 3 Tage lange Warten, bis das Kohlendioxyd die adhärierten Luftbestandteile entfernt hat, wegfällt.

III. Die Verbrennung im durchgehenden Kohlendioxydstrom auszuführen, wie es Dubsky, aus apparativen Gründen wohl genötigt, Funk in Verfolgung eines Zweckes, vorschreiben, bietet keinen Vorteil. Funk erblickt die Ursache seiner ständig zu hohen Werte nach Pregl, außer in der Rohrfüllung, in dem „oft dadurch entstehenden negativen Druck, daß die Kohlensäure nicht konstant hindurchgelassen wird, der wahrscheinlich etwas von der äußeren Luft in das Rohr hineindiffundieren läßt". Unsere Versuchsergebnisse schließen diese Fehlerquelle aus, da ja die Analysen, wenn auch mit endständigem Kupfer, aber stets bei abgestelltem Kohlendioxydstrom ausgeführt wurden und gute Werte lieferten.

Ein Umstand hätte uns wohl bewogen, die Analysen im durchgehenden Kohlendioxydstrom, dessen Einstellung durch den am Kipp angebrachten Mikrohahn saml Blasenzähler bei dem geringen Gasverbrauch (kleine Aenderung des Flüssigkeitsspiegels im Kipp) mit guter Konstanz leicht möglich ist (Funk), auszuführen, wenn dadurch das einwandfreie Erkennen des Endes der Analyse sich ergeben hätte. Wir haben den Eindruck gewonnen, daß man die Analyse, um richtige Werte zu erhalten, zu einer Zeit unterbrechen

[18] Journ. Soc. chem. Ind. 47, 364; C. 1928, I, 2428.

muß, zu der noch nicht aller Stickstoff restlos aus dem Rohr entfernt ist, sobald nämlich die Bläschen, unbeschadet ihrer Größe, zeilenweise an der Wandung des Azotometers emporkriechen und sich überholen. Der aus der Substanz entbundene Stickstoff wird in die ihn umgebende Kohlendioxydatmosphäre nach allen Richtungen, also auch, zumal bei langsamer Gasgeschwindigkeit, gegen den geschlossenen Teil des Rohres, diffundieren. Diese Diffusion wird durch strömendes Kohlendioxyd aber auch nicht ganz verhindert, so daß man auch hier mit einer allmählichen Abnahme der Bläschengröße rechnen muß. Hierin mag vielleicht eine gewisse Empirie des Verfahrens liegen. Es scheinen sich daher zwei minimale Fehler zu kompensieren, ein negativer, durch nicht völlige Ueberführung des Stickstoffes ins Azotometer bedingt, und ein positiver, durch Verunreinigung des aus der Substanz stammenden Stickstoffes mit solchem aus anderen Quellen oder anderen Gasen, die bei stets gleichgehaltenen äußeren Bedingungen annähernd konstant bleiben. Das Durchleiten von Kohlendioxyd ändert an diesen Verhältnissen nichts, kann aber bei unzureichender Reinheit des Kipp-Kohlenoxydes den positiven Fehler vergrößern. Bei der Verbrennung im geschlossenen Rohr ist das Erreichen des Temperaturgleichgewichtes an dem Aufhören der Blasenfolge im Azotometer leicht zu erkennen. Zu diesem Zeitpunkte kann man das Azotometer ruhig nochmals völlig gasfrei füllen und weiß, daß das Wiederaufsteigen von Blasen nur vom beginnenden Verbrennen der Substanz herrühren kann, wodurch eine sichere Kontrolle der Verbrennungsgeschwindigkeit und Einhalten der geforderten Berührungsdauer der Gase und Dämpfe mit der glühenden Rohrfüllung gegeben ist. Diepolder[19], der das Kohlendioxyd aus Bikarbonat entwickelt, hat durch Einschaltung eines Dreiweghahnes zwischen Bikarbonatröhre und Blasenzähler, der das Kohlendioxyd während der Stickstoffentbindung durch einen Wasserverschluß entweichen zu lassen gestattet, diesen Verhältnissen Rechnung getragen.

[19] Chem. Zeitung 43, 353.

Microscopic Chemical Reactions of the acids of Chlorine, Bromine and Iodine.

E. M. Chamot and C. W. Mason.

(Laboratory of Chemical Microscopy, Department of Chemistry Cornell University, Ithaca, N.Y., U.S.A.)

II.

In Part I of the present work[1] the microscopic qualitative reactions of the halogen acids giving silver salts insoluble in HNO_3 were discussed. According to the classification of Bunsen and Treadwell the next group to be considered comprises acids the silver salts of which are insoluble in water but soluble in dilute HNO_3 (Group II).

Any division based on solublity is open to the objection that its limits cannot be sharply defined; e. g., it is possible for BrO_3^- to appear in Group III, if the concentration of HNO_3 is relatively high, for $AgBrO_3$ is appreciably soluble. However, this is not objectionably, since it will be recognized in Group II, and will not be confused with any member of Group III because of the specificity of its reaction with m-phenylenediamine. No other radical yields Br_2 on reduction.

Periodate ion (IO_4^-) is the only other representative of the halogen acids falling in Group II. The physical chemistry of the silver periodates is somewhat in question[2], and the acidity of the solution has a marked effect upon the nature of the precipitate obtained with Ag^+. From neutral or very slightly acid solutions of IO_4^- a precipitate is obtained which is satisfactory as a test, even though opinon is divided as to whether it consists of Ag_3IO_5 or Ag_5IO_6. It is yellow to orange at first, fine grained, highly refractive, and probably owes its light color to its fine state of subdivision and high index of refraction. On standing, preferably on heating, the fine particles grow and their crystal form becomes apparent, while the color of the precipitate darkens nearly to black. No phase transformation seems to be involved, for the fine grains first formed, as far as can be observed, have a habit similar to the crystals developing later. These last are

---

[1] Mikrochemie, 5, 85—101 (1927).

[2] Mellor, Inorgan. and Theoret. Chem. Vol. II, p. 410, Longmans and Co., London (1922).

hexagonal and triangular plates and stars, which may change into snowflake forms. They are dark brown by transmitted light, or if finely enough divided, yellow. Birefringence is fairly strong. The precipitate may be dissolved in HNO_3 and reprecipitated by NH_4OH, but only fine crystalline grains are obtained by this procedure.

If the precipitation takes place in a solution containing an appreciable amount of HNO_3 a different type of crystals appears. These have been given the formula $Ag_2H_3IO_6$ (or $Ag_4I_2O_9 . 3H_2O$). The crystals are pale straw-yellow, acute rhombohedral in habit, exhibiting symmetrical extinction and fairly strong birefringence. They are very soluble in HNO_3, and if more than a very small amount of the latter is present they will not be formed.

From solutions strongly acid with HNO_3, or from HNO_3 solutions of either $Ag_2H_3IO_6$ or Ag_5IO_6 a third type of crystals may be obtained. These are highly soluble, and would not be likely to occur in a test. They are tetragonal bipyramidal in form, and are isomorphous with KIO_4, so their formula must be $AgIO_4$. They are yellow in color, more soluble than KIO_4, are highly refractive, and show strong birefringence. On the addition of water these crystals decompose to a fine grained mass, composed of tiny but typical crystals of $Ag_2H_3IO_6$.

Of all the above precipitates, only the first is insoluble enough for a qualitative test, and it is suitable only under the proper conditions, namely when the solution to be tested is neutral or only very slightly acid. Under these conditions a precipitate of Ag_5IO_6 may be obtained with concentrations corresponding to about 0.0005 gram $NaIO_4$ per cc (20 µg. IO_4^- per drop). If more than a very small amount of acid is present, only very concentrated solutions of periodates are likely to give a precipitate. The color of the freshly precipitated, finely subdivided Ag_5IO_6, and its subsequent development of characteristic crystals, with darkening color, are typical, and in themselves would identify IO_4^-. The only other colored Ag precipitate likely to be confused with the Ag_5IO_6 is Ag_3AsO_4, but since this is much less readily soluble in HNO_3, forms crystals bristling with long slender needles, and may be identified by other tests, AsO_4^{---} is not likely to lead to error. Ag_2CrO_4, and $Ag_2Cr_2O_7$ are also colored, but they do not exhibit any sequence of color changes, are of entirely different crystal habit, and unless so thick as to appear opaque, are of a clearer,

much more reddish hue by transmitted light. If these salts have been studied they need never be confused with the Ag_5IO_6 precipitate.

As confirmatory tests for IO_4^- a number of reactions are available. K^+ gives with IO_4^- a characteristic precipitate of KIO_4, acute tetragonal bipyramids, of fairly strong birefringence, not readily soluble in HNO_3. These are obtained with concentrations greater than 0.001 gram $NaIO_4$ per cc (40 µg IO_4^- per drop). Rb^+ and Cs^+ give similar crystals, rather more soluble in water. This precipitation of KIO_4 is of the same order of sensitivity as that of $KClO_4$ as a test for ClO_4^-, and is very distinctive, for acids giving potassium salts of very low solubility, are few indeed.

Periodates are reducible to iodine in much the same manner as are the iodates[3]. The iodine is identified by the starch reaction. It is possible thus to detect iodates in concentrations corresponding of 0.0005 gram $NaIO_4$ per cc (20 µg. IO_4^- per drop).

This reduction is also applicable to the Ag_5IO_6 precipitate, which is dissolved in a very slight excess of HNO_3 or H_2SO_4, and acted upon by the reducing agent (hydroxylamine sulphate, metallic Zn, etc.). A very fine white precipitate of AgI is formed. The reaction with starch does not take place, probably because of the precipitation of all the iodine in the form of very insoluble AgI.

The fact that Ba^{++} gives no precipitate with IO_4^- aids in distinguishing it from IO_3^-, or in separating $Ba(IO_3)_2$ by precipitation so that the filtrate may be tested for IO_4^- with Ag^+.

The non-halogen radicals of Group II include acetate, borate, carbonate, cyanate, oxalate, sulphate, sulphite, thiosulphate, and tartrate, giving colorless precipitates with Ag^+, and arsenite, arsenate, chromate, permanganate, phosphate, and sulphide, giving colored precipitates. Most of these precipitates are recognizeable at once, and are not likely to be mistaken for those of the halogen acids. Identity tests are available for each of these radicals so that it is an easy matter to avoid confusing them with the halogen acids of this or other groups.

Group III of the Bunsen — Treadwell classification includes those acids which form no insoluble silver salts. Of the halogen radicals, perchlorate and chlorate fall in this group, which also contains the sulphate and nitrate radicals.

---

[3] Mikrochemie, 5, 98 (1927).

Perchlorates. The most distinctive reaction of ClO_4^- is the formation of a characteristic precipitate with K^+. Orthorhombic prisms and rhomb shaped forms are obtained in well crystallized habit. These are isomorphous with $KMnO_4$, and are readily colored (solid solution) by the latter if a little is added th the test drop. The test is thus rendered more easily observable. Skeleton forms occur if the concentration of ClO_4^- is high. Since the above test is only moderately sensitive, other members of the same isomorphous series were tested out, in the hope that a less soluble salt might be obtained. Rb^+ is no more sensitive for ClO_4^- than K^+. Cs^+ and Tl^+ are much less sensitive in practise. $N(CH_3)_4ClO_4$ is listed as having a solubility only about $\frac{1}{4}$ that of $KClO_4$; as a test it is distinctly less sensitive than the latter. Exposure to alcohol vapor was not found to hasten the appearance of $KClO_4$ crystals. The limit of sensitivity of the above test is about 0.001 gram $HClO_4$ per cc. (50 µg. per drop).

Strychnine sulphate gives a precipitate of simple rectangular, lath shaped forms with ClO_4^-. These have very weak birefrigence, parallel extinction, and tend to grow in parallel clusters, especially if the reagent is added as a solid. These crystals cross each other at right angles, overlying the fragment of strychnine sulphate, and giving an appearance similar to a frayed bit of cloth. The concentration of the reagent is best kept low. The sensitivity of this test is about 0.0005 gram $HClO_4$ per cc. (10 µg. per drop).

Other microscopic reactions of perchlorates are on record, but they are of questionable specificity.

Chlorates are difficult to identify. The lack of insoluble salts eliminates any direct precipitation tests, though this negative evidence is not without value. Recourse must be had to some indirect procedure, either oxidation or reduction of ClO_3^-, and identification of the reaction products. Chlorates may be transformed to perchlorates by heating to dryness with H_2SO_4, but the $HClO_4$ formed is volatile, and may be lost. The H_2SO_4 is supposed to serve as a preventive of overheating, as well as to facilitate the reaction, but neither function is performed perfectly enough to make the transformation even approximately quantitative. The ClO_4^- formed is recognized by the precipitate it gives with K^+, preferably in the presence of MnO_4^-. In practise, the above method has many shortcomings, and is not always reliable on a micro scale.

The oxidation of ClO_3^- to ClO_4^- by persulphates, using Ag^+ as a catalyst, does not appear to yield results suitable for micro-

analysis. A more reliable method of identifying ClO_3^- is by reducing it to Cl^-. Hydroxylamine sulphate does not accomplish this though it does reduce BrO_3^- and IO_3^-; but sulphites, ferrous salts, or metallic Zn in acid solution, are very effective. The Cl^- formed is identified in the usual way, with Ag^+, Pb^{++}, etc. The Zn metal should be removed before the salts of the heavy metals are added, or these will be „plated out" and will not be available for the test. SO_2 is very useful for the reduction of ClO_3^- to Cl^-, when the introduction of a salt into the solution might be undesirable. It may be generated in a micro-crucible, and the drop to be tested exposed to the action of the gas, and then tested for Cl^- with Ag^+, or the Ag^+ may be put into the test drop before it is exposed to the SO_2. In either case sufficient HNO_3 must be present to prevent the precipitation of Ag_2SO_3, which might be confused with AgCl formed from ClO_3^-. Concentrations of $KClO_3$ greater than 0.001 gram per cc. (50 µg. per drop) give on reduction distinct precipitates of AgCl, and a faint precipitate is obtainable with about 0.0001 gram of $KClO_3$ per cc.

$KMnO_4$ is not decolorized by solutions of chlorates, though it is by chlorites, or by ClO_2.

Since $AgBrO_3$ is slightly soluble, especially in hot water, there is a possibility of BrO_3^- appearing in the group with ClO_4^- and ClO_3^-, though unless a very small amount of BrO_3^- is present, it will have been identified in the group of acids giving silver salts insoluble in HNO_3. If there is any question as to a positive test for ClO_3^- (by reduction) being due to BrO_3^-, the reduction test using m-phenylene diamine may be applied to the solution of $AgBrO_3$, and thus even a small amount of BrO_3^- may be detected in the presence of ClO_3^-. But, if a small amount of ClO_3^- is present with a large amount of BrO_3^- the identification is less simple. The chromyl chloride test is applicable where no other compounds of chlorine are present. It is also possible to reduce the BrO_3^- with hydroxylamine sulphate, which will not reduce the ClO_3^-; precipitate and filter off the AgBr, and test for ClO_3^- in the filtrate by reduction with metallic Zn, $FeSO_4$, etc. This procedure is indirect, and is only moderately satisfactory on a micro scale.

The reaction of concentrated H_2SO_4 with a dry chlorate forms chlorine dioxide as well as $HClO_4$, and the ClO_2 may be made the basis of a useful test. The deep yellow color of the ClO_2, either as a gas, or better, dissolved in the H_2SO_4, is apparent when 1 drop of a solution of 0.001 gram $KClO_3$ per cc. (30 µg. ClO_3^-) is

evaporated to dryness, and a small amount of H_2SO_4 added. The ClO_2 thus evolved may be distinguished from Cl_2 and Br_2 by the fact that it decolorizes $KMnO_4$, causing a precipitate of light brown, amorphous flocculent MnO_2 in the test drop. This is best carried out in a micro-crucible, as a distillation test.

ClO_2, evolved in a micro-crucible, may also be recognized by means of a hanging-drop test with $Pb(C_2H_3O_2)_2$ solution. $Pb(ClO_2)_2$ is formed, as described below under the reactions of chlorites.

ACIDS NOT READILY CLASSIFIED.

ClO^-, BrO^-, IO^-: ClO_2^-.

A number of acids of the halogens show somewhat anomalous behavior. Ideally, they give Ag salts of definite composition and solubility, but actually, under the conditions of microscopic analysis, these are not to be relied upon. The precipitate either does not form, owing to the absence of the particular conditions necessary, or it forms only to be immediately decomposed into some other compound, which may give a different precipitate. On account of this, such acids cannot be grouped definitely on the basis of their ideal Ag salts, but rather on the basis of those actually obtained, and on other properties.

Hypohalites. Strictly speaking, these salts belong with those of the acids whose silver salts are soluble in water, but this classification is of little use in analysis, for the instability of the hypohalites is such that they are in effect characterized more by their oxidizing power and by their decomposition products, than by the reactions of the theoretically pure compounds themselves. Hypohalites are present in any solution of a halogen in water, and conversely their solutions decompose readily on acidification to liberate the halogen. Heating a solution of a hypohalite causes it to be transformed to a mixture of the corresponding halide and halate; thus a hypochlorite will give a precipitate of AgCl with Ag^+, and a hypoiodite, one of AgI and $AgIO_3$. The identification of the decomposition products of the hypohalites is simple. But since these decomposition products alone do not identify the hypohalite, evidence of its oxidizing power is necessary.

Solutions of hypohalites ordinarily smell of the free halogen; even such a weak acid as H_2CO_3 decomposes hypochlorites, forming HClO, which is unstable and gives off Cl_2. Any tests employed for

the identification of the free halogens are best carried out in test drops, exposed to the hypohalite contained in a micro-crucible.

Cl_2 from decomposition of hypochlorites may be identified by the precipitate of AgCl which it gives with a test drop of $AgNO_3$, or by similar reactions with Pb^{++} or Tl^+ salts. The fact that the chloride is the only substance precipitated (any chlorates formed being soluble) is distinctive, since Br_2 or I_2 will give precipitates of bromates or iodates, in addition to the insoluble halide, and these may be recognized by their anisotropic character.

If Br_2 is known to be absent, Cl_2 may be recognized by its oxidizing action on KBr; a test drop containing a little KBr and some m-phenylene diamine is exposed to the gas, and if Cl_2 is present a test for Br_2 will be obtained in the drop.

The fact that Cl_2 does not decolorize $KMnO_4$ solution is worthy of note because it serves to distinguish between Cl_2 and ClO_2.

Br_2 from hypobromites is identified by the m-phenylene diamine reaction. The fact that insoluble $AgBrO_3$ is formed, as well as AgBr, is also of value.

I_2 from hypoiodites is recognized by the starch reaction; with $AgNO_3$, $AgIO_3$ and AgI are precipitated. The other reactions for I^- may be applied, if desired, for confirmatory tests.

Clorites are of rare occurence, and are notably unstable, particularly in solution, so that they are not as likely to be present in an unknown as are the other halogen acids. Their decomposition to Cl^- and ClO_3^- is common, while their formation, generally from chlorine dioxide, is very likely to be accompanied by the formation of ClO_3^-.

All chlorites are soluble except those of lead and silver. Of these two, $Pb(ClO_2)_2$ is the more useful in analysis for it may be precipitated in very weakly acid solution and is moderately stable; but if the solution is more than s l i g h t l y acid this salt is readily soluble with the evolution of the gas ClO_2 and the formation of Cl^- in solution.

$Pb(ClO_2)_2$ forms very fine grained plateleis and tiny prisms and crosses which are highly refractive and strongly birefringent.

$AgClO_2$ is formed only in alkaline solution and is moderately soluble; its habit appears to vary considerably with the conditions of precipitation and it is probable that the composition of the precipitate varies also; but since only anisotropic crystals are obtained, this serves definitely to distinguish $AgClO_2$ from AgCl.

Since chlorites liberate ClO_2 on heating, the reaction of this gas with $KMnO_4$ may be used in their identification.

PRELIMINARY TESTS.

If a limited amount of the sample is available only a small portion should be expended upon the preliminary tests outlined below. The bulk of the sample should be reserved for whatever confirmatory tests are indicated by the group reactions.

The following outline is presented merely as a guide to possible procedure and is one which we hawe found useful; but it should not be followed slavishly if any other order or tests seem more appropriate to the particular problem in hand.

PROCEDURE.

To a drop of the neutral or only very slightly acid solution to be tested add $AgNO_3$ solution in slight excess.

A. No precipitate is obtained.
There may be present . . . . . ClO_3^-, ClO_4^-
a) Reduce and test for Cl^-.
b) Evaporate solution to dryness, add a drop concentrated H_2SO_4; there is evolution of ClO_2^- and formation of ClO_4^- on heating . . . . . ClO_3^-
c) Concentrate solution. Add K^+ and a very little $KMnO_4$. Characteristic crystals . . . . ClO_4^-

B. A precipitate is obtained . . . . . IO^-_4, Cl^-, BrO_3^-, IO_3^-, ClO^-, BrO^-, IO^-, ClO_2^-

Note color and crystalline character of precipitate. Filter and wash ppt. Test filtrate as in A.

I. Extract precipitate with dilute HNO_3 (1:10).
a) The precipitate dissolves . . . . . IO_4^-
Identify by reduction.
b) The precipitate is insoluble in HNO_3, Extract repeatedly with hot water. Concentrate extracts and fest for . . . . . BrO_3^-
Confirm by reduction of original material.

II. Extract the precipitate with NH_4OH (1:4).
a) The precipitate is soluble. Allow the solution to evaporate at room temperature. Examine for crystals . . . . . Cl^-, Br^-, IO_3^-
Confirm IO_3^- with reduction test: Br^- with oxidation test: Cl^- with Ag^+ after removal of Br^- and I^- by oxidation.
b) A residue remains . . . . . I^-, (Br^-)
Confirm I^- with oxidation.

C. In all cases in which a ppt. has been obtained with $AgNO_3$, test for the presence of . . . . ClO^-, BrO^-, IO^-, ClO_2^- by methods discussed under **Acids not Readily Classified.**

In the Bunsen-Treadwell classification of acids the customary grouping on the basis of the solubilities of barium salts, while not so directly applicable to the identification of the halogen acids should nevertheless be utilized in conjunction with the system outlined above.

Familiarity with the microscopic appearance of the precipitates formed by Ag^+ and Ba^{++} with the various acids may enable the analyst to go at once to specific confirmatory tests and thus greatly shorten the time required for the analysis.

The solubilities of the barium salts of the halogen acids are as follows:

Readily soluble in water: $BaCl_2$, $BaBr_2$, BaI_2, $Ba(ClO_3)_2$, $Ba(ClO_4)_2$, $Ba(IO_4)_2$.

Very slightly soluble in water: $Ba(BrO_3)_2$.

Very slightly soluble in water but soluble in dilute HNO_3: $Ba(BrO_3)_2$.

Not readily soluble in HNO_3: $Ba(IO_3)_2$.

It is a basic principle in microscopic qualitative analysis that tests should be chosen for their certainty and their applicability in the presence of a great variety of possible substances. The circumstances, the history of the sample, the possible presence of interfering substances as well as the character of the information desired are all to be weighed in the planning of the method of attack and often justify marked deviation from any systematic scheme of analysis.

All these things the authors have had in mind in their discussion of the reactions and methods whereby an analyst may be enabled to differentiate between salts of the various halogen acids. If it has seemed to the reader that we have entered too fully into the chemistry of the reactions involved, we can say in justification that we have believed it to be essential if these tests are to be intelligently applied and interpreted, and are to be time and labor saving. For in time and labor saving lies the chief value of microscopic analysis, rather than in its adaptability to the detection of small amounts of material.

CORRECTIONS to the previous articles of this series:

Jahrg. IV, Seite 147:

0,5 g . Br . . . should read . . . 0,5 µg . Br.

Jahrg. V, Seite 96:

The best reagent for revealing the presence of CrO_2Cl_2 was found to be $HgNO_3$ . . . should read . . . $AgNO_3$.

Anwendung der Oxalsäure in der mikrochemischen Analyse.

K. L. Maljaroff.

(Aus dem Laboratorium für technische Chemie an der I. Staatlichen Universität, Moskau.)

Wenn man Salzlösungen flüchtiger Mineralsäuren bei Gegenwart eines großen Ueberschusses von Oxalsäure eindampft, so werden die erwähnten Säuren verdrängt und es findet die Bildung von Oxalaten statt.

Die Verdrängung der Salzsäure aus Chloriden wurde von Kobell entdeckt[1]. Bezüglich der Salpetersäure stellte dasselbe Döbereiner fest[2].

Den Beweis dafür, daß dieser Prozeß quantitativ verläuft, erbrachten Moldenhauer und Klein[3] bezüglich der K-, Na-, Ca- und Mg-Chloride und betreffs der Al-, Fr-, Cr- und Mn-Chloride und Nitrate machte es ich[4].

Der Prozeß besteht darin, daß die Salzsäure sowohl wie auch die Salpetersäure bei steigender Konzentration der Lösung allmählich der Oxalsäure Platz räumen. Bei totaler Verdampfung der Lösung und nachfolgender Sublimation der überschüssigen Oxalsäure werden dieselben ganz und gar verdrängt. Die Chloride und Nitrate gehen in Oxalate über. Für den quantitativen Verlauf des Prozesses erscheint ein großer Ueberschuß an Oxalsäure als unerläßliche Bedingung notwendig.

Ich wollte die Aufmerksamkeit der Mikrochemiker auf die eben beschriebenen Erscheinungen lenken, da dieselben eine vielseitige Anwendung in der Praktik der qualitativen mikrochemischen Analyse finden könnten.

Das Verfahren bei Anwendung der Oxalsäure ist in allen Fällen gleich.

Auf einem Platinplättchen oder auf dem Deckel eines Platintiegels fügt man zu der Chlorid- oder Nitratlösung in großem Ueberschusse kristallinische Oxalsäure hinzu. In allen Fällen ist

[1] Journ. für prakt. Ch., 1. Ser., 14, 379 (1838).
[2] Journ. für prakt. Ch., 1. Ser., 15, 317 (1838).
[3] Zeitschr. für angew. Ch., 18, 557 (1926).
[4] Transactions of the State Petroleum Institute, Moskow N 1 (1927).

ein zehnfacher Ueberschuß (zum Gewicht der vorhandenen Salze) genügend. Bei Bearbeitung eines Tropfens der Lösung genügen etliche Kriställchen. Die so versetzte Lösung wird vorsichtig über einem Mikrobrenner verdampft und dann die überschüssige Oxalsäure langsam sublimiert, indem die Flamme nicht berührt wird, und möglicherweise so, daß die Oxalsäure nicht zum Schmelzen kommt, um Verluste durch Verspritzung zu verhüten.

Nur in seltenen Fällen ist eine wiederholte Bearbeitung mit Oxalsäure notwendig.

Es bleiben Oxalate nach.

Die Oxalate zersetzen sich leicht bei schwachem Glühen. Dabei gehen K, Na, Ca, Sr und Ba in Karbonate über; dagegen Mg und die schwereren Metalle in Oxyde.

Die Zersetzung der Oxalate findet statt beim kaum Rotglühen. Dabei scheiden sich die Oxyde der schweren Metalle, sogar Al und Fe, in leicht löslichem Zustande aus. Durch Lösung der gewonnenen Karbonate und Oxyde in verschiedenen Säuren kann man dieselben in beliebige Salze überführen.

Im weiteren sind etliche Anwendungen der Oxalsäure beschrieben.

1. Die Trennung der Alkalien von Ca.

Nach Verdampfen eines Tropfens der Lösung mit einem Ueberschuß von Oxalsäure sublimiert man die letztere nur zum Teil und bei möglichst niedriger Temperatur.

Wenn viel Ca vorhanden ist, so ist es ratsam, die Lösung zweimal mit Oxalsäure zu behandeln. In solchem Falle sublimiert man das erstemal die Oxalsäure total ab. Den Rest löst man wieder in einem Tropfen Wasser und behandelt ihn von neuem mit Oxalsäure. Das zweitemal sublimiert man schon sehr vorsichtig, soweit es möglich ist, nicht bis auf den Rest.

Die Alkalien entzieht man dem Reste durch Wasser.

Bei so einem Verfahren der Abscheidung werden Ammoniumsalze nicht in die Lösung gebracht, was für die Bestimmung von vorhandenem K sehr wichtig ist. Nach kräftigem Glühen des durchgewaschenen Restes bestimmt man in demselben das Vorhandensein von Ca.

2. Trennung der Alkalien von Ca, Sr und Ba.

Nach vollzogener Ueberführung der Salze in Oxalate zersetzt man letztere durch kurzes Glühen bei möglichst niedriger Temperatur. Es hinterbleiben Karbonate.

Die nachbleibende Masse bearbeitet man mit einem Tropfen Wasser und die in Lösung übergegangenen Alkalien-Karbonate zieht man von den im Rückstande bleibenden alkalischen Erden ab.

In manchen Fällen ist es zweckmäßig, die Lösung eine kurze Zeit an der Luft bleiben zu lassen oder durch Anhauchen etwas Kohlensäure einzuführen, bevor man die Flüssigkeit vom Niederschlag trennt.

Je nach den Mengen der vorhandenen Alkalien und alkalischen Erden bearbeitet man den Niederschlag ein- oder mehreremal mit Wasser. Die Trennung ist nicht vollkommen, jedoch ganz genügend für die Reaktionen, die gewöhnlich angewandt werden.

3. Die Trennung der Alkalien von Mg.

Die Salze werden in Oxalate übergeführt. Falls die Trennung zwecks Alkalienbestimmung gemacht wird, so zersetzt man bei genügend hoher, aber nicht zu hoher Temperatur, so daß die Alkalien sich nicht verflüchtigen können. Es genügt, sehr kurze Zeit weißzuglühen.

Falls die Trennung zwecks Bestimmung von Mg unternommen wird, so glüht man lange Zeit weiß.

Im ersten Fall geht nur ein Teil des kohlensauren Mg in Magniumoxyd über; im zweiten Falle das ganze Magnium.

Die Alkalien werden durch Wasser entzogen. Das Magniumoxyd löst man in Säuren.

4. Trennung der Alkalien von schweren Metallen.

Nach der Bearbeitung mit Oxalsäure glüht man schwach den Rückstand. Dabei gehen die Alkalien in Karbonate und die schweren Metalle in Oxyde über. Die Trennung geschieht durch Bearbeitung mit Wasser.

Solches Verfahren ist sauberer und rascher als die für die schweren Metalle gewöhnlich übliche Fällungsmethode. Fast immer sind ein bis zwei Tropfen der Lösung genügend.

5. Die Trennung des Mg von Ca, Sr und Ba.

Die in Oxalate übergeführten Salze werden starkem Glühen unterworfen. Alle Elemente gehen in Oxyde über.

Den Rückstand bearbeitet man mit Wasser. Ca, Sr und Ba gehen in Lösung über. Mg bleibt im Bodensatze als Oxyd.

Falls viel Ca, Sr und Ba gegenwärtig ist, so kann das Glühen und die Bearbeitung mit Wasser wiederholt werden.

6. Trennung des Ca, Sr, Ba und Mg von Al und Fe.

Nach Bearbeitung der Lösung mit Oxalsäure wird der Rest stark geglüht. Fe und Al gehen in unlösliche Oxyde über.

Die alkalischen Erden werden mittelst zwei bis drei Tropfen sehr verdünnter Salz- oder Essigsäure entzogen.

7. Trennung einiger schwerer Metalle.

Zn, Cu und Mn können leicht von Fe und Al getrennt werden. Das Gemisch der Chloride bearbeitet man mit Oxalsäure und glüht kräftig durch.

Aus dem Rest können Zn und Cu mittelst verdünnter Salzsäure leicht entzogen werden; desgleichen Mn ebenfalls durch Salzsäure, aber in Gegenwart kleiner Mengen von NH_4NO_2; der Rest besteht aus Al- und Fe-Oxyden.

8. Das Ueberführen von Chloriden in Nitrate und von Nitraten in Chloride.

Dies gelingt bei den Alkalien, alkalischen Erden und den meisten schweren Metallen.

Wie üblich, behandelt man mit Oxalsäure und sublimiert die letztere.

Der Rest wird je nach der Zusammensetzung des Gemisches nur schwach geröstet (Al, Cr, Fe) oder leicht geglüht (K, Na, Ca, Zn, Cu und andere).

9. Das Ersetzen von Salz- und Salpetersäure durch Essigsäure kann leicht und sauber bei den Alkalien, alkalischen Erden und einer Reihe von schweren Metallen, wie Pb, Zn, Cu und Mn und anderen, bewirkt werden.

10. Der Nachweis von Cr in Gegenwart von Chlor.

Ein Tropfen der Lösung wird auf einem Platinplättchen mit einem Ueberschuß von Oxalsäure verdampft. Der Rest wird schwach geglüht. Oft ist eine zweimalige Behandlung mit Oxalsäure ratsam. Resultiert Chromoxyd. Dasselbe verschmilzt man mit etwas Natriumperoxyd. Nach Auflösen der Schmelze in Salpetersäure entdeckt man das Chrom mit $AgNO_3$.

11. Nachweis von Mn als Mangansäure.

Da Chlor die Reaktion hindert, so befreit man sich von demselben durch die Behandlung mit Oxalsäure. Nach der Sublimation der letzteren erwärmt man bis zum Schwarzwerden des Restes und löst nach Abkühlen in verdünnter (10 Prozent) warmer Salpetersäure auf, indem man nötigenfalls ein Kriställchen KNO_2 zufügt. In der Lösung weist man Mn nach üblicher Art mittelst Bleisuperoxyd und Salpetersäure nach.

12. Trennung der alkalischen Erden.

Die bekannte alkoholische Methode kann[5] wesentlich beschleunigt und vereinfacht werden, wenn man bei der Ueberführung der Chloride in Nitrate und der Nitrate in Chloride anstatt der Fällung der Kationen durch kohlensaures Ammonium die Verdrängung der Anionen durch Oxalsäure verwendet. Das gestattet, mit kleineren Mengen zu arbeiten, und läßt das Filtrieren aus.

Die hier beschriebenen Beispiele erschöpfen bei weitem nicht alle Möglichkeiten, welche die Anwendung der Oxalsäure gestattet.

Im Verlaufe einer Reihe von Jahren benutzte ich dieselbe mit Erfolg zwecks Vereinfachung und Beschleunigung der Operationen bei der qualitativen mikrochemischen Analyse; deshalb entschließe ich mich, die Aufmerksamkeit der sich dafür Interessierenden darauf zu lenken.

[5] Behrens-Kley, Mikrochemische Analyse, 1921, 5, 63.

Ueber die Molekulargewichtsbestimmung nach Barger-Rast.

Von A. Friedrich.

(Aus dem Institut für medizinische Chemie der Universität in Wien.)

Unter den Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichtes nimmt die osmotische Methode nach Barger[1] eine Sonderstellung ein. Während die Durchführung der kryoskopischen und ebullioskopischen Methoden an die Verwendung eines bestimmten, vollkommen reinen Lösungsmittels gebunden ist, genügt es bei der Methode nach Barger, wenn die Substanz in irgend einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch löslich ist. Diese Methode stellt die geringsten experimentellen Anforderungen und schließt daher die größte Anwendungsmöglichkeit in sich. Neben diesem Vorzug ermöglicht dieselbe auch die Verwendung kleinster Substanzmengen, so daß sie gleichzeitig als Mikromethode in Betracht kommt, was vor allem für physiologisch-chemische Untersuchungen von Bedeutung ist.

Durch die von Rast[2] geschaffene Modifikation dieser Molekulargewichtsbestimmung ergibt sich ein prinzipieller Unterschied in der Ausführung dieser Methode. Bei der ursprünglichen Methode nach Barger wird die Größe der Flüssigkeitstropfen selbst gemessen und die Veränderung ihres Volumens beobachtet. Bei der Modifikation nach Rast wird die zwischen zwei Flüssigkeitssäulen gelegene Luftblase gemessen und die Veränderung ihrer Lage gegenüber einem Fixpunkt beobachtet.

Die Methode nach Barger-Rast gab bei Probebestimmungen immer ausgezeichnete Resultate. Mit der Anwendung dieser Methode für die Praxis haben sich jedoch Schwierigkeiten ergeben, die in erster Linie durch die Löslichkeit der zu prüfenden Substanzen bedingt waren. Bei den Probebestimmungen wurden vierzehn Vergleichslösungen verwendet, die (nach Rast) durch Verdünnung einer einfach-molaren Azobenzollösung hergestellt wurden und bis zu einer Konzentration von 0,1 molar abgestuft waren. Will man mit Hilfe dieser Vergleichslösungen das Molekulargewicht einer Substanz zunächst annähernd bestimmen, so

[1] B. 37, 1754 (1904).

[2] B. 54, 1979 (1921).

muß die Substanzlösung zehnprozentig sein, denn bei dieser Konzentration kann mit den Vergleichslösungen ein Molekulargewicht im Bereiche zwischen 100 und 1000 ermittelt werden. Ist die Substanzlösung nur fünfprozentig, so reicht die Skala der Vergleichslösungen bis zu einem Molekulargewicht von 500, bei einprozentigen Substanzlösungen nur bis 100.

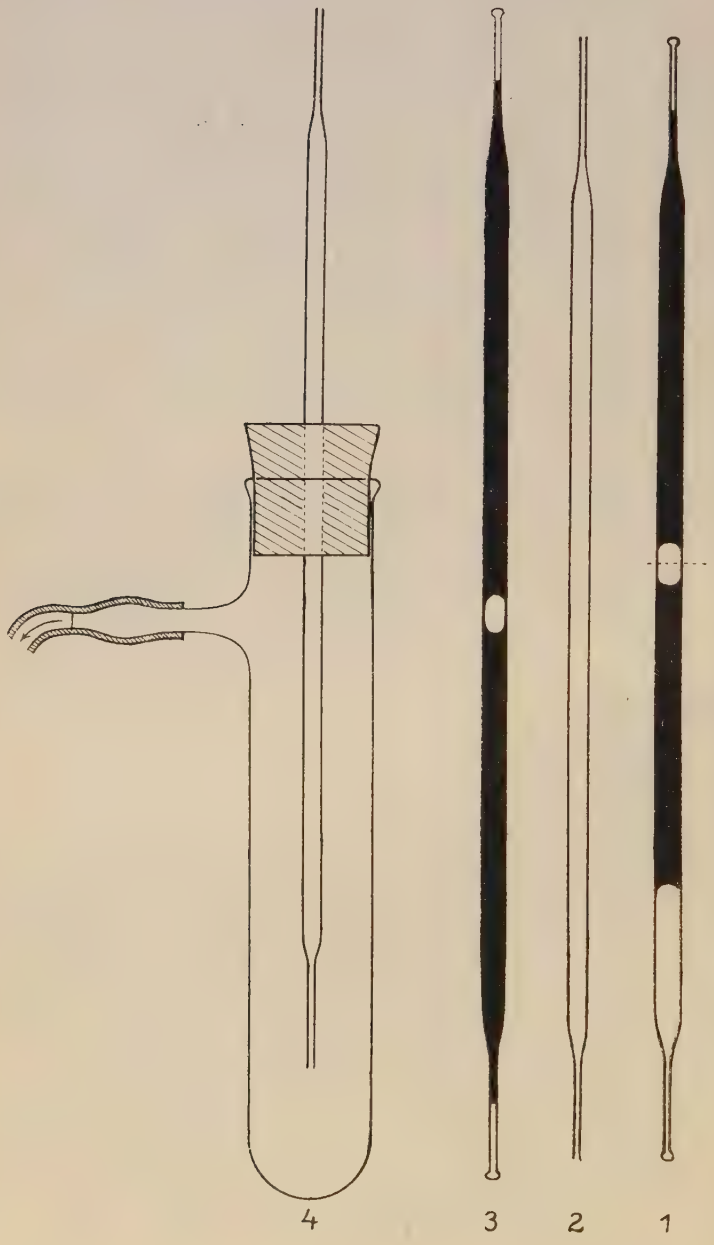
Es hat sich aber gezeigt, daß es in der Mehrzahl der Fälle ausgeschlossen war, eine bei Zimmertemperatur haltbare zehnprozentige Substanzlösung herzustellen. Die Löslichkeit der Stoffe wird in der Regel überschätzt; bei der quantitativen Bestimmung der Löslichkeit bei Zimmertemperatur ergab sich meistens eine Löslichkeit von 1:100 bis 3:100. Um in solchen Fällen das Molekulargewicht bestimmen zu können, mußte die Konzentration der Vergleichslösungen herabgesetzt werden. Es wurden sonach Vergleichslösungen in einer Abstufung von 0,1 molar bis 0,01 molar verwendet. Die Bestimmungen wurden in einem weniger benützten Raum ausgeführt, zur Konstanz der Temperatur die Kapillaren in destilliertes Wasser gelegt, welches aus einer großen, im selben Raume befindlichen Vorratsflasche entnommen wurde. Die Ablesung erfolgte bei Lösungen in Chloroform oder Alkohol nach 12, 24 und 48 Stunden, bei Eisessig, Pyridin nach einigen Tagen.

Bei diesen Bestimmungen wurde zunächst beobachtet, daß die Verschiebung der Flüssigkeitsmenisken gegen die Strichmarke nicht gleichmäßig ist. Entfernt sich z. B. der Meniskus der Substanzlösung um sechs Teilstriche des Okularmikrometers von der Strichmarke, so sollte der Meniskus der Vergleichslösung sich um sechs Teilstriche derselben nähern, oder anders gesagt, die Größe der Luftblase muß gleich bleiben. Experimentell zeigten sich hier sehr starke Abweichungen, wobei es auffallend war, daß bei ein und derselben Serie von Kapillaren, die auf einen Objektträger befestigt waren, somit vollkommen gleich behandelt wurden, die Veränderung der Größe der Luftblase bei den einzelnen Kapillaren verschieden war. Diese Erscheinung konnte nur darauf zurückgeführt werden, daß bei den jeweiligen Ablesungen die Temperatur der Kapillaren nicht die gleiche war. Bei der Kontrolle derselben ergaben sich Schwankungen innerhalb von vier Graden. Die Kapillaren bei jeder Messung auf vollkommen gleicher Temperatur zu halten, ist experimentell sehr schwer möglich, da dieselben zunächst einige Zeit mit dem Wasser in Berührung bleiben müssen, bis sie die Temperatur desselben angenommen haben, und die dann erfolgende Ablesung und Kontrolle der Ablesung ebenfalls 15 bis

20 Minuten in Anspruch nimmt. Die Verwendung einer größeren Wassermenge, deren Temperatur sich durch die Außentemperatur nicht so rasch ändert, ist praktisch nicht möglich, da auf dem Objekttisch des Mikroskops zu wenig Platz ist.

Diese Versuchsfehler können jedoch das Ergebnis der Bestimmung beeinflussen. Die Größe der Veränderung, welche die Flüssigkeitsmenisken durch den osmotischen Ausgleich erfahren, ist verschieden, und zwar um so kleiner, je mehr sich die beiden Lösungen in ihrer Konzentration nähern. Es ist sonach gerade in dem Bereiche der Skala der Vergleichslösungen, in welchem die Entscheidung fällt, die experimentell gefundene Veränderung der Lage der Menisken am geringsten und kommt ein Versuchsfehler hier am stärksten zum Ausdruck. So konnte in vielen Fällen nicht genau entschieden werden, bis zu welcher Stufe der Skala die Substanzlösung noch osmotisch schwächer als die Vergleichslösung ist und von wo an sich dieselbe als osmotisch stärker erweist.

Ursprünglich wurde angenommen, daß diese Größenveränderung der zwischen den beiden Flüssigkeitssäulen befindlichen Luftblase weniger durch die Ausdehnung oder Kontraktion dieser selbst, sondern durch die Veränderung des zweiten, wesentlich größeren Luftraumes bedingt ist, welcher sich an dem einen Ende der Kapillare befindet (Fig. 1). Es wurde daher eine andere Art der Kapillarenfüllung vorgenommen, bei welcher beide Flüssigkeiten an die Enden der Kapillaren festgelegt sind und nur die dazwischen liegende Luftblase bleibt. Praktisch wurde dies in der Weise durchgeführt, daß eine ungefähr 10 cm lange Kapillare an ihren beiden Enden zu einer Haarkapillare ausgezogen (Fig. 2), dann dieselbe zwischen die beiden Hälften eines der Länge nach durchschnittenen Gummistopfens gelegt und dieser in eine Absaugeprouvette geklemmt wurde (Fig. 4). Das nach außen stehende Ende der Kapillare wurde in die Vergleichslösung eingetaucht, die Flüssigkeit durch schwaches Ansaugen mit dem Munde bis in die Mitte der Kapillare aufsteigen lassen, dann die Vergleichslösung entfernt. Nun wurde eine kleine Luftblase eingesaugt, dann das freie Ende in die Substanzlösung getaucht und diese so lange eingesaugt, bis die Vergleichslösung am anderen Ende der Kapillare bereits austrat. So ist die Kapillare der ganzen Länge nach mit den beiden Lösungen gefüllt und dieselben durch eine kleine Luftblase getrennt. Die beiden Haarkapillaren werden zugeschmolzen (Fig. 3).


4
3
2
1

Bei der Ueberprüfung dieser Kapillaren auf ihr Verhalten bei kleinen Temperaturschwankungen kam der eigentliche Grund der früher beschriebenen Veränderungen erst zum Ausdruck. Diese wurden nicht nur durch die Luftblase, sondern auch durch die Ausdehnung und Kontraktion der Flüssigkeitssäulen bedingt. Die Veränderung ist natürlich gering, sie beträgt jedoch immerhin für eine Temperaturdifferenz von vier Graden einen bis zweieinhalb Teilstriche des Okularmikrometers, je nach der Länge der Flüssigkeitssäule.

Zur Durchführung einer einwandfreien Bestimmung, bei welcher die Verschiebung der Flüssigkeitsmenisken gleichmäßig vor sich geht, ist es daher, abgesehen von der beschriebenen Art der Kapillarenfüllung, noch erforderlich, daß die beiden Flüssigkeitssäulen gleich lang sind, und zwar jede nicht mehr als 2 cm, wodurch Veränderungen durch kleine Temperaturdifferenzen nicht mehr zur Geltung kommen.

In Zusammenhang mit diesen Untersuchungen wurden auch Molekulargewichtsbestimmungen nach der ursprünglichen Methode von Barger durchgeführt, wobei immer gute Resultate erhalten wurden. Beim Vergleich dieser beiden Modifikationen ergeben sich eine Reihe von Vorteilen bei der Methode nach Barger, und zwar dadurch, daß bei dieser Versuchsanordnung der Durchmesser der Flüssigkeitstropfen selbst gemessen wird. Die kleinen Tropfen sind praktisch nicht komprimierbar, die Veränderung ihres Volumens durch kleine Temperaturdifferenzen kann mit dem Okularmikrometer nicht mehr gemessen werden. In schwierigen Fällen, in welchen experimentell nur eine ganz geringe Veränderung beobachtet wird, ist auch die Entscheidung nach dieser Methode sicherer. Hat man in einer Kapillare sechs Tropfen, je drei Tropfen Substanzlösung und drei Tropfen Vergleichslösung, und zeigt sich bei den einen eine minimale Zunahme, bei den anderen eine minimale Abnahme, so ist das Ergebnis eindeutig und ein Versuchsfehler (bei sechs Ablesungen) ausgeschlossen. Bei der Modifikation nach Rast muß man sich in solchen Fällen auf zwei Ablesungen verlassen, und wenn die Größe der Luftblase nicht vollkommen konstant ist, kann das experimentelle Ergebnis nicht verwertet werden.

Der Vorteil der Rastschen Modifikation, daß bei Verwendung einer größeren Flüssigkeitsmenge die durch den osmotischen Ausgleich bedingte Veränderung der Flüssigkeitsvolumen größer ist, kommt kaum zur Geltung. Ob in einer Kapillare (nach Barger)

die Substanzlösung um fünf Einheiten des Okularmikrometers zunimmt oder (nach Rast) bei denselben Lösungen die Veränderung 8 bis 10 Teilstriche des Okularmikrometers ausmacht, ist letzten Endes belanglos, da es nur darauf ankommt, ob die Lösung an Volumen zunimmt, abnimmt oder gleich bleibt. In den entscheidenden Fällen, in welchen die beiden Lösungen in ihrer Konzentration nahestehen und eine größere Verschiebung der Menisken erwünscht wäre, bietet auch die Modifikation nach Rast keinen Vorteil, da die Aenderung der Konzentration zunächst nur an der Oberfläche stattfindet und es ungemein lange dauert, bis sich diese kleinen Unterschiede in der langen Flüssigkeitssäule selbst wieder ausgleichen. Die kleinen Flüssigkeitstropfen bei der Barger schen Methode haben doppelt so große Oberfläche, verändern sich daher auch rascher. Es empfiehlt sich, bei der Ausführung dieser Methode die Flüssigkeitstropfen etwas größer zu wählen, als sie vom Autor angegeben werden; bei den vorliegenden Untersuchungen wurden solche von 2 bis 4 mm Durchmesser verwendet.

Eine einfache Vorrichtung zum Mikrofiltrieren.

K. L. Maljaroff.

(Aus dem Laboratorium für technische Chemie an der I. Staatlichen Universität, Moskau.)

Wenn kleinere Mengen von Flüssigkeiten, jedoch mehr als ein Tropfen, zu filtrieren sind, so kann man sich mit gutem Erfolg einer einfachen Vorrichtung bedienen, wie sie auf beistehenden Abbildungen 1 und 2 dargestellt ist. Das Gerät besteht aus zwei dickwandigen Glasröhrchen gleichen Durchmessers. Der innere Durchmesser der Röhrchen kann größer oder kleiner sein, je nach dem Volumen der zu filtrierenden Flüssigkeit. Das kürzere Röhrchen (a) ist in einem Kapillar ausgezogen. Das längere kann

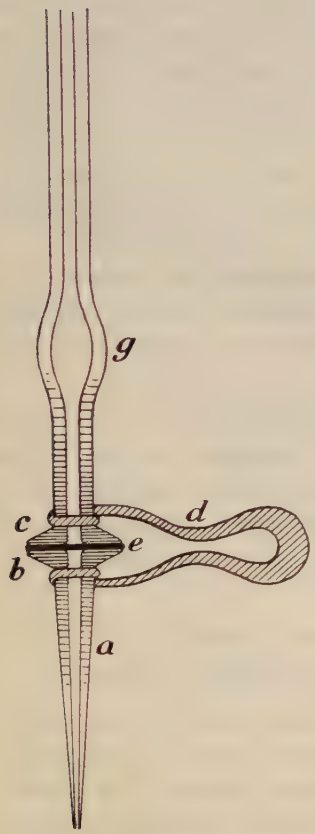


Abb. 1

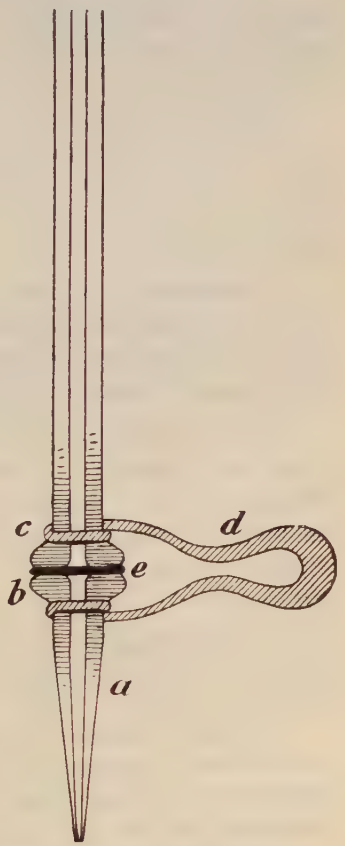


Abb. 2

zwecks Vergrößerung des Rauminhaltes eine Verbreiterung tragen (Abb. 2 g). An den zueinander gewendeten Enden sind die Röhrchen dick angeschmolzen (c und c) und aneinander plattgeschliffen. Die Röhrchen können behufs einer aus starkem Draht verfertigten Klemme (d) fest aufeinander gedrückt werden, wie es aus den Abbildungen zu ersehen ist.

Ohne die Klemme abzunehmen, zieht man die Röhrchen ein wenig auseinander und schiebt zwischen dieselben den Filter, der aus einem kleinen Stück Filtrierpapier gewünschter Stärke und Dichte verfertigt ist. Der Rand des Filters soll genau mit den dicken Enden der Glasröhrchen zusammenpassen. Das Filtrieren verläuft gleich gut mit allen Sorten von Filtrierpapier.

Der leicht zwischen den dicken Rohrenden eingeklemmte runde Papierfilter wird mit einem kleinen Tropfen Wasser benetzt und nach einiger Zeit, wenn das Papier schon vollständig feucht ist, durch einen kräftigen Fingerdruck fest eingepreßt, damit es an der Peripherie für die zu filtrierende Flüssigkeit und für die Luft von außen undurchdringbar werde. Dann taucht man das Kapillarende in die zu filtrierende Flüssigkeit und saugt vorsichtig mit dem Munde durch das Filter ein. Falls der innere Durchmesser der Röhrchen nicht zu weit ist, so kann man auch bedeutendere Ziehkraft anwenden.

Wenn es erforderlich ist, einen Niederschlag durchzuwaschen, so rührt man ihn mit Wasser auf und zieht ihn in den Kapillaren direkt nach der zu filtrierenden Flüssigkeit mit. Dann saugt man noch einige Tropfen Wasser nach.

Um die filtrierte Flüssigkeit dem Glasröhrchen zu entnehmen, saugt man dieselbe um einen bis zwei Zentimeter weiter in das Röhrchen, legt die ganze Vorrichtung horizontal auf den Tisch, nimmt die Klemme ab und die beiden Röhrchen auseinander; die Flüssigkeit wird auf ein Uhrglas oder einen Objektträger ausgeblasen.

Der Rückstand auf dem Filter wird mittelst eines Platindrahtes oder eines Wassertropfens auf ein Uhrglas übertragen.

Solche Röhrchen verschiedener Größe und verschiedenen Durchmessers benütze ich schon seit Jahren. Sie sind unersetzbar für rasche und immer zuverlässige Filtrierung kleiner Flüssigkeitsvolumina oder bei der Trennung kleiner Mengen von Niederschlägen aus Flüssigkeiten und Auswaschen derselben.

Am anwendbarsten ist die Vorrichtung beim Filtrieren von Flüssigkeitsmengen von einem Tropfen bis zu 0.5 cm^3.

Die Vorrichtung ist leicht selbst zu verfertigen. Man braucht dazu nur zwei passende Glasröhrchen auf dem Brenner an den Enden weichzumachen, über einer Porzellanplatte etwas abzuplatten und aneinanderzuschleifen.

Mikrochemischer Nachweis des Silbers als Sulfat.

O. Hackl.

(Chemisches Laboratorium der Geologischen Bundesanstalt, Wien.)

Rosenthaler[1] und Denigès[2] haben Silbernitrat als Reagens zum Nachweis von Schwefelsäure vorgeschlagen. Ich habe umgekehrt die Schwerlöslichkeit des Silbersulfates zum Nachweis des Silbers benützt, und zwar bereits 1915[3]. Die Ursache war die bekannte Tatsache, daß das Silberchlorid, wenn die bloße Fällungsreaktion als Trübung nicht genügt, mikrochemisch nur aus ammoniakalischer Lösung zu kristallisieren ist, was manchmal bei Gegenwart anderer Bestandteile umständlich ist. Es wurden deshalb, um diese Unregelmäßigkeiten resp. Schwierigkeiten zu vermeiden, im Jahre 1915 zahlreiche Versuche unternommen, um das Silberchlorid aus verschiedenen Lösungsmitteln besser zu kristallisieren, doch konnte dieses Ziel so nicht erreicht werden, worüber gelegentlich berichtet werden soll. Es wurde deshalb Silbersulfat versucht.

Zusammengefaßt, sind die Hauptresultate dieser Versuche über die Fällung des Silbers mit Sulfat folgende:

Mäßig starke Silbernitratlösung gibt mit Schwefelsäure (1:1) große, aber verzerrte Rhomben, auch Stäbchen, Aeste usw. Bei schwächerer Säure wird die Kristallisation schöner und es entstehen hauptsächlich große regelmäßige Rhomben. Bei weiter abnehmender Stärke der Säure (200—50 μg H_2SO_4/1 mm³) wird die Zahl der Kristalle weniger und dieselben werden ganz flach, und bei weiterer Abnahme des Säuregehaltes tritt die Reaktion nicht mehr sofort ein.

Bei Anwendung von festem Ammonsulfat statt der Schwefelsäure tritt in der starken Silbernitratlösung sofort sehr reichlich große und regelmäßige Kristallisation ein, bei zehnfach verdünnter Silberlösung aber nicht mehr.

Sulfate der fixen Alkalien wurden nicht versucht.

---

[1] Zeitschr. Mikrochemie 1923.

[2] Chem. Zentralbl. 1926, II, 273.

[3] Verhandlungen der k. k. Geolog. Reichsanstalt 1916, Jahresbericht des Chemischen Laboratoriums, S. 26, 19. und 20. Zeile von oben.

Zur Bestimmung der Empfindlichkeitsgrenze dieser Reaktion wurde eine Lösung von 1,57 g Silbernitrat (= 1 g Silber) in 10 cm^3 Wasser verwendet, welche mit Schwefelsäure 1:10 sofortige starke Reaktion ergab.

Zehnfach verdünnte Lösung (0,01 g Silber/1 cm^3 = 0,01 mg/1 mm^3) gab mit Schwefelsäure 1:10 erst nach einigen Minuten den Beginn der Reaktion, worauf bei weiterer Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur noch zahlreiche sehr deutliche Kristallbildung entstand.

Ein Tröpfchen einer Lösung von 5 mg Silber/1 cm^3 und ein Tröpfchen Schwefelsäure 1:50 ergab erst nach einiger Zeit noch zahlreiche, aber wenig charakteristische Kristalle am Rand, und erst beim Eintrocknen in der Mitte charakteristische Kristalle, Weßsteinformen, in der Mitte wulstartig verdickt.

Bei 2½ mg/1 cm^3 tritt erst nach längerer Zeit am Tropfenrand Kristallisationsbeginn ein, aber wenig charakteristisch. Erst knapp vor dem Eintrocknen in der Mitte und Zurückziehung der Flüssigkeit an den Rand entstanden in der Mitte noch zahlreiche kleine Kristalle, von welchen aber nur mehr ein Teil die erwähnten charakteristischen Formen zeigte. Die leßte Lösung verdünnt mit 1½ Volumen Wasser (ergebend 1 µg Ag/1 mm^3). Ein Tröpfchen davon + 1 Tröpfchen Schwefelsäure 1:200 zeigte nach einiger Zeit am Rand Kristalle, aber nicht charakteristisch, und erst beim Eintrocknen noch einige wenige charakteristische Formen in der Mitte. Schwefelsäure war noch merklich im Ueberschuß.

Die Grenze liegt also ungefähr bei 1 µg Silber.

Referate.

Kleine Mitteilungen zur Mikro-Maßanalyse (A. Benedetti-Pichler, Zeitschrift für analyt. Chem. 73, 200 [1928]). In der Mikro-Maßanalyse greift man neuerdings mehr und mehr auf die Bürette mit oberem Hahn zurück. Das ist insofern interessant, als dies die älteste Form der Bürette darstellt. Bei einiger Uebung lassen sich Makrotitrationen mit Hilfe einer Meßpipette in äußerst einfacher und genauer Weise ausführen. Ersetzt man den Verschluß mit der Fingerkuppe durch irgend eine mechanische Einrichtung, so erhält man die Bürette mit oberem Hahn, welche sich für die Abmessung kleiner Flüssigkeitsmengen deshalb besonders eignet, weil die Maßflüssigkeit mit keinem Kautschukschlauch oder Glashahn in Berührung kommt, welche beide Fehler verursachen können.

Zur Abmessung kleinster Flüssigkeitsmengen hat man den „oberen Verschluß" der Bürette durch einen beweglichen Kolben, bzw. Plunger bewirkt. Aus der als Spritze ausgebildeten Bürette tritt die Maßflüssigkeit nicht mehr durch ihr eigenes Gewicht aus, sondern wird durch das Eindringen des Stempels oder einer Schraube (die in der Regel zunächst von Quecksilber umgeben sind, das die Maßflüssigkeit — eventuell unter Zwischenschaltung einer Luftblase — vor sich her schiebt) ausgepreßt. Hieher gehören die Mikrobüretten von F. Emich-S. Wermuth[1], J. W. Trevan[2], P. Brandt Rehberg[3] und die Modifikation der letzteren durch L. Pincussen[4].

E. Schilow[5] behält die Form der Meßpipette bei und bewirkt den oberen Verschluß durch Verbindung mit dem Gasraum eines Niveaugefäßes, das Quecksilber oder eine andere schwere Flüssigkeit enthält, deren Spiegel durch lotrechtes Verstellen eines zweiten Niveaugefäßes gehoben oder gesenkt werden kann. Hier wirkt also die schwere Flüssigkeit (z. B. konzentrierte Lösung von Bleiperchlorat) als Kolben, dessen Bewegungen durch die zwischen demselben und der Maßflüssigkeit befindliche Luftmasse übertragen werden. Damit die Maßflüssigkeit aber nicht bereits den geringen Druckschwankungen, die durch kleine Temperaturänderungen hervorgerufen werden, folget, bildet E. Schilow die Auslaufspitze der Bürette kapillar aus. Durch die hier wirkenden Oberflächenkräfte werden kleine Druckschwankungen kompensiert. W. Geilmann und R. Höltje[6] betonen die Vorzüge dieser Bürette gegenüber Mikrobüretten mit (unterem) Glashahn.

Fr. Mohr[7] hat nun schon 1874 empfohlen, die obere Mündung der Meßpipette U-förmig nach unten umzubiegen und einen Kautschuk-

---

[1] Diss. Graz 1914; beschrieben in Stähler-Tiede-Richter, Handb. d. Arbeitsmethoden in d. anorgan. Chem. II, 671.
[2] Lancet 202, 786 (1922).
[3] Biochemical Journ. 19, 270 (1925).
[4] Biochem. Ztschr. 186, 32 (1927).
[5] Ztschr. f. analyt. Chem. 69, 23 (1926) u. 70, 461 (1927).
[6] Ztschr. f. anorgan. Chem. 167, 118 (1927).
[7] Titriermethode, Braunschweig, S. 28.

schlauch anzuschließen, der bis zur Auslaufspitze der Bürette nach unten reicht. Hier wird ein kapillar endigendes Glasröhrchen in den Schlauch eingesteckt und oberhalb des Röhrchens ein Quetschhahn angebracht. Das kapillar endigende Röhrchen verhindert, daß beim Oeffnen des Quetschhahnes die Luft zu rasch in den Raum über der Maßflüssigkeit einströmt. Im Gasraum der Bürette herrscht ja stets ein durch das Gewicht der Maßflüssigkeit bewirkter Unterdruck gegenüber der Atmosphäre. Wird dieser Unterdruck beim Oeffnen des Quetschhahnes aufgehoben, so fließt stets — auch wenn man den Quetschhahn nur für einen Augenblick öffnet — eine größere Menge Maßflüssigkeit aus, bis das Gleichgewicht wieder hergestellt ist. Dieser Erscheinung wirkt das kapillar endigende Glasröhrchen (die „Bremskapillare") entgegen. Verfasser hat der Bremskapillare ein so enges Lumen (0,01 bis 0,03 mm) gegeben, daß, wenn man den Quetschhahn für einen Augenblick öffnet, das Einströmen der Luft durch die Kapillare überhaupt kaum in Wirkung treten kann. Hauptsächlich der Druckausgleich mit der im Lumen des Schlauches zwischen Quetschhahn und Bremskapillare befindlichen Luft (von Atmosphärendruck) bewirkt, daß eine kleine Menge Maßflüssigkeit — ein Tropfen — aus der Bürette austreten kann. Daraus ergibt sich, daß eine erprobte Entfernung zwischen Bremskapillare und Quetschhahn (5 bis 8 cm bei einem Schlauch von etwa 3 mm Lumen) eingehalten werden muß W. Pauli und A. Semler[8] bringen die Bremskapillare zwischen Hahn und Bürette an. Ich glaube, daß diese Anordnung weniger günstig ist.

Die Auslaufspitze der Bürette hat Verfasser aus denselben Gründen wie E. Schilow kapillar ausgebildet, dem kapillaren Teil überdies 12 cm Länge gegeben, um die Ausflußgeschwindigkeit herabzusetzen. Nimmt man die Bremskapillare ab, so läuft die Maßflüssigkeit beim Oeffnen des Quetschhahnes in ununterbrochenem Strahle aus. Nähert man sich dem Titrationsendpunkt, so wird die Bremskapillare eingesetzt. Dieser kann man leicht ein derartiges Lumen und solche Länge geben, daß bei kurzem Oeffnen des Hahnes jedesmal gerade ein Tropfen Maßflüssigkeit aus der Bürette austritt. Durch Quetschen des Schlauches mit den Fingern oberhalb des Hahnes kann man Bruchteile von Tropfen zum Austreten bringen. Sehr praktisch ist die Bürette bei elektrometrischen Titrationen, weil man durch Betätigung des Quetschhahnes bei geeigneter Wahl der Bremskapillaren in rascher Folge bestimmte Flüssigkeitsvolumina zusetzen kann, ohne hiebei eine Kontrolle durch das Auge zu benötigen. Die Bürette des Verfassers besitzt im kalibrierten Teil 6 mm lichte Weite und faßt 14 ccm. Im Gebrauch wird sie wöchentlich einmal mit Permanganat-Schwefelsäure (äußerste Vorsicht!) gereinigt.

Ihre Verwendbarkeit wurde an Versuchen über die oxydimetrische Titration kleiner Eisenmengen (nach dem Verfahren von J. Knop, bzw. elektrometrisch) gezeigt. Als Titrationsgefäße benutzte Verfasser kurze Reagensgläschen; zum Rühren der Flüssigkeit wurde ein Strom eines indifferenten Gases (Kohlendioxyd) durchgeleitet, wodurch auch der Zutritt der Luft zur zu titrierenden Lösung verhindert wurde.

[8] Kolloid Ztschr. 34, 145 (1924).

Bezüglich eines Gefäßchens für die Ausführung elektrometrischer Mikrotitrationen und einfacher Kunstgriffe beim Arbeiten mit Mikropipetten, welche kapillare Auslaufrohre besitzen, sei auf das Original verwiesen. Erwähnt sei, daß die Ergebnisse von Versuchen, kleine Mengen Eisen mit Kaliumbichromatlösung unter Verwendung des Diphenylamins als Indikator zu titrieren, die Angaben von J. Knop bestätigen. Die Ergebnisse der potentiometrischen Titration kleiner Eisenmengen konnten unter Verwendung von 0,004 n-Bichromatlösung auf 0,002 mg Eisen reproduziert werden. Das Verhalten des Indikators Diphenylamin wurde in Verbindung mit der potentiometrischen Titration geprüft. Der Indikatorumschlag trat unter den gewählten Bedingungen unmittelbar nach dem Potentialsprung ein. A. Benedetti-Pichler.

Bücherschau.

Paul Karrer. Lehrbuch der organischen Chemie. Verlag Georg Thieme, Leipzig 1928, 884 Seiten, Mk. 34.—, geb. Mk. 36.—.

Das Lehrbuch der organischen Chemie von Paul Karrer, in Anlehnung an die von ihm an der Universität Zürich gehaltenen Vorlesungen geschrieben, muß als eine äußerst glückliche Darstellung des Lehrgebäudes der organischen Chemie bezeichnet werden.

Der Verfasser übermittelt in leicht faßlicher und eindeutiger Weise die Grundtatsachen der Disziplin. Unter Verzicht auf ein näheres Eingehen in Einzelheiten und auf die Angabe von Literaturzitaten gelingt es, den Leser, von dem eigentlich nur die Anfangsgründe chemischen Denkens vorausgesetzt werden, in keiner Weise zu verwirren und die Systematik klar hervortreten zu lassen. Durch die peinliche Herausarbeitung der Zusammenhänge muß er einfach den Faden erkennen, der sich durch die Materie zieht. Auf diese Weise wird das Werk dem gerecht, was es sein will — ein Lehrbuch!

Das Schwergewicht legt der Verfasser auf Konstitutionsfragen, die durch reichliche Angabe von Konstitutionsbeweisen und diesbezügliche theoretische Ueberlegungen dem Verständnis näher gebracht werden. Die Anordnung des Stoffes ist so gewählt, daß möglichst wenig als bloße Tatsache vorausgesetzt werden muß. Die übliche Einteilung der Verbindungen in aliphatische, karbozyklische und heterozyklische wurde im allgemeinen beibehalten. Wo es verwandtschaftliche und genetische Beziehungen gestatten, wurden aus didaktischen Gründen hin und wieder Umstellungen vorgenommen, so z. B. wurden die Pyron-, Pyrylium- und Indigoverbindungen zu einem Abschnitt zusammengefaßt, um nach den aromatischen Aldehyden, Ketonen und Karbonsäuren und deren Derivaten besprochen zu werden. Die Auswahl des Stoffes ist dem Hauptarbeitsgebiet Karrers angepaßt, was sich in einer besonderen Berücksichtigung der Naturstoffe kundgibt. Die Abschnitte: Aminosäuren und Proteine, Kohlenhydrate, Alizyklische Verbindungen und Alkaloide mögen als besonders gelungen hervorgehoben werden. Aber auch die technisch wichtigen Stoffe und Gewinnungsverfahren finden entsprechende Erwähnung.

Dem Buche sind einige Tabellen beigegeben, die das Vorstellungsvermögen des Lesers in bezug auf die Leistungen der organisch-chemischen Technik unterstützen mögen.

Die äußere Ausstattung des Werkes läßt nichts zu wünschen übrig. Bei den Formelbildern wurde an Platz nicht gespart, was, ebenso wie der raumgreifende, schöne Druck, betont sei.

K. Beaucourt, Wien.

A General Catalogue of the Manufactures of Adam Hilger, Ltd. This Catalogue concerns the Instruments contained in Sections D, E, F, H, K, L, M, and N, of the earlier editions of our General Catalogue, with certain additions. Additional Publications, containing details of other Apparatus of less general applications, or extensions of Catalogue descriptions, which are obtainable post free on application, are detailed in classified lists on the following pages.

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Herausgegeben von E. Abderhalden; Abt. V, Teil 2, Heft 11: Rudolf Keller und Joseph Gicklhorn, Methoden der Bioelektrostatik. Urban und Schwarzenberg, Berlin—Wien 1928.

Die vorliegende (262.) Lieferung des großangelegten Werkes, die aber auch einzeln für RM 5.— käuflich ist, behandelt alle jene Methoden, die für den Nachweis statischer Ladungen im lebenden Organismus in Frage kommen. Soviel sich auch die Forschung schon mit der Bedeutung elektrischer Vorgänge für das Zellgeschehen befaßt hat, immer wurden nur fließende Ströme gemessen, und doch sind die elektrostatischen Ladungen zweifelsohne das Primäre, sei es, daß es sich um Kontaktpotentiale, um Unterschiede in der Dielektrizitätskonstanten oder um Ionenadsorption handelt. In Anbetracht der durch das Zellmilieu bedingten Schwierigkeiten, mit denen bei diesen Untersuchungen zu rechnen ist, haben sich bisher nur wenige Forscher mit diesem Gebiet beschäftigt.

Zunächst wird in vorliegender Arbeit die direkte Methode der elektrostatischen Mikromessung mit Hilfe des Mikromanipulators nach Ettisch und Péterfi ziemlich eingehend besprochen. Daran schließt sich eine Wiedergabe des Fürthschen Kataphorese-Verfahrens zur Bestimmung des Ladungssinnes disperser Teilchen unter Verwendung von Halbleitern; ferner werden die Anordnung und die Ergebnisse der Blühschen Versuche zur Bestimmung des Potentialabfalls zwischen Elektroden und Lösungsmittel mit Hilfe eines statischen Meßinstrumentes mitgeteilt. Da für die biologischen Permeabilitätsverhältnisse die Teilchengröße der dispergierten Stoffe von großer Bedeutung ist, wird die durch Fürth angegebene Methode zur Bestimmung derselben ausführlich behandelt; auch das von dem gleichen Forscher angegebene Verfahren zur Ermittlung der Dielektrizitätskonstanten von Elektrolyten findet sich eingehend geschildert.

Bei der Vitalfärbung ganzer Pflanzen und Organe macht sich die im Intercellularsystem eingeschlossene Luft unangenehm bemerkbar, deren Entfernung entweder mit Hilfe der Zentrifugenmethode von Weber oder des hier erstmalig mitgeteilten Vakuumverfahrens von Gicklhorn gelingt. Für Zwecke der Prüfung der gerichteten Permeabilität lebender Membranen findet sich ein neuer Apparat beschrieben.

Im speziellen Teil wird zunächst der Unterschied zwischen dem physikalischen und physiologischen Wanderungssinn der Farbstoffe erläutert und dann eine Uebersicht über die einzelnen Vitalfarbstoffe mit Angabe der wirksamen chemischen Gruppe und des Dispersitätsgrades gegeben. Weitere Abschnitte handeln über Reduktions- und Oxydationsreagenzien, die Bedeutung des Dispersitätsgrades der Farbstoffe für den Färbungseffekt, die Elektroanalyse mit Hilfe des Polarisationsmikroskops sowie über das Verhalten der Farbstofflösungen bei der Capillaranalyse. Schließlich wird noch auf Anomalien in der Mikroelektroanalyse lebender Gewebe hingewiesen, woraus hervorgeht, wie viele Probleme der Elektrohistologie noch der Klärung bedürfen. Im Hinblick auf die hohe Bedeutung, die zweifelsohne den Zellpotentialen für die biologischen Vorgänge zukommt, sei vorliegende Arbeit nicht nur allen auf diesem schwierigen Gebiete selbst experimentell Tätigen, sondern ganz allgemein jedem Biologen wärmstens empfohlen. Janke (Wien).

zidinlösung hinzugeben und nun Ammoniak hinzufügen. Diese Art der Ausführung ist die einfachste, eignet sich aber bei dunkel gefärbten Phosphaten nicht. Man kann auch die Molybdatlösung nach kurzem Einwirken mit einem quantitativen Filter absaugen und auf diesen Abklatsch dann weiter Benzidin und Ammoniak bringen. Empfindlicher wird die Reaktion natürlich, wenn die Oberfläche vergrößert wird und man mit einem Pulver arbeitet. Zu diesem Zwecke pulvert man die Probe fein, gibt etwas davon auf ein quantitatives Filter und behandelt nun nacheinander mit den beiden Lösungen und setzt dann etwas Ammoniak zu oder hält das Filter über eine offene Ammoniakflasche. Man verbraucht auf diese Weise sehr wenig Material, einige Hundertstelgramm genügen vollkommen; muß es sein, kommt man auch mit weniger aus. Das Eintreten der Blaufärbung kann auch noch durch Erwärmen begünstigt werden. Das Erwärmen geschieht am besten so, daß man das Filter, nachdem man auf die Probe die Molybdatlösung gebracht hat, ober der Brennerflamme etwas erwärmt.

Bei den nachstehenden Mineralien konnte eine Einleitung nach der Stärke des Ausfalles der P_2O_5-Reaktion vorgenommen werden:

1. Besonders starke Reaktion: Phosphorkupfer, Vivianit, Delvauxit.
2. Sehr starke Reaktion, die auch noch am Abklatsch kräftig ist: Apatit, Wagnerit, Libethenit, Pyromorphit, Autunit, Chalkolit, Triplit.
3. Reaktion am großen Stück sehr deutlich, auch am Abklatsch noch deutlich: Amblygonit, Lazulith, Kakoxen, Xenotim, Torbernit.
4. Reaktion am Stück noch erkennbar, Abklatsch nicht mehr ausführbar; die Pulveruntersuchung muß mit zu Rate gezogen werden: Kraurit, Beryllonit, Herderit, Triphyllin.
5. Reaktion am Stück nicht mehr erkennbar, man ist auf die Pulveruntersuchung angewiesen: Variscit, Wawellit, Childrenit, Türkis, Diadochit, Monazitsand.

Die Empfindlichkeit des P_2O_5-Nachweises erhellt aus dieser Zusammenstellung. Zur Reaktion ist ja notwendig, daß durch die saure Molybdatlösung etwas von dem Körper gelöst wird. Nun sind aber die weitaus meisten untersuchten Mineralien in Säuren von entsprechender Konzentration schwer löslich. Es sei hier nur als selbstverständlich bemerkt, daß in Wasser lösliche Phosphate gar nicht

untersucht worden waren, da sie ja von vornherein reagieren müssen.

Besonders gut und empfindlich läßt sich diese Reaktion auch auf der Strichtafel ausführen, indem man von dem auf Phosphorsäure zu untersuchenden Mineral einen Abstrich auf einer weißen Porzellanstrichtafel macht und auf diesen Strich nun nacheinander die Lösungen bringt. Damit kann man drei Vorteile vereinen. Das Mineral wird vollkommen geschont, denn man braucht so gut wie nichts herunterzunehmen, die Molybdatlösung kann man beliebig lange einwirken lassen, und dann fließt die Tafel nicht wie das Papier. Man kommt mit noch weniger Material aus. Auf diese Weise haben auch die am schwächsten reagierenden Mineralien der Gruppe 5 sehr gut reagiert. Es sei diese Art der Ausführung der Reaktion daher ganz besonders empfohlen.

Um uns von der enormen Empfindlichkeit der Reaktion zu überzeugen, haben wir das Calciumphosphat Apatit in großer Verdünnung das eine Mal mit Quarz, das andere Mal mit Flußspat in Form allerfeinsten Pulvers in wechselnden Mengen gemischt. Der Flußspat war deshalb neben dem Quarz herangezogen worden, weil er nahezu das gleiche spezifische Gewicht hat und dadurch eine innigere Mischung gewährleistet ist. Die Empfindlichkeit ist so enorm groß, daß bei einem Gemenge von 50.000 Teilen Quarz beziehungsweise Flußspat auf einen Teil Apatit in der Wärme die Reaktion vollkommen deutlich verlief. Unter einigen kleinen Teilchen des auf den Filter gestreuten Pulvers hatten sich tiefblaue Punkte gebildet und verrieten deutlich die Verteilung des Phosphates im ganzen Pulver. Bei einer Mischung von 1 : 10.000 war die Reaktion auch noch in der Kälte sehr deutlich. Auch in einer Anzahl der verschiedensten Gesteine, die geringe Phosphorsäuregehalte in der Analyse zeigten, konnte im Pulver stets durch diese Methode die Phosphorsäure nachgewiesen werden.

Besonders gut gelingt der Nachweis im Dünnschliff eines Gesteins oder auf einer angeschliffenen Fläche. Im Dünnschliff ist der Apatit, namentlich dann, wenn er in kleineren oder etwas größeren Kriställchen auftritt, unter dem Mikroskop ziemlich leicht nachzuweisen. Nicht so einfach ist es aber, wenn im Schliff sich nur ganz winzig kleine Apatitindividuen befinden. Durch diese Methode kann aber der Apatit, ob nun nur ein einziges kleines Teilchen oder eine größere Anzahl sich auf der vorhandenen Fläche befinden, ohneweiters erkannt werden. Wir haben zunächst einen

Dünnschliff des Granites von Mauthausen untersucht, der im dunklen Glimmer eingeschlossen und in seiner unmittelbaren Nähe ziemlich viele größere und kleinere Apatitkriställchen enthielt, wie die Prüfung unter dem Mikroskop zeigte. Der abgedeckte Dünnschliff wurde nach dem Verfahren untersucht. Bei leichter Erwärmung kam am Schliff oder nach Absaugen am Papier, die Blaufärbung deutlich zum Ausdruck. Eine Anfärbung des Schliffes selbst, wie dies bei anderen mikrochemischen Dünschliffuntersuchungen der Fall ist, kann natürlich hier nicht erzielt werden, denn wir machen ja keine Reaktion mit dem Körper, indem ein neuer Körper entsteht, der in ihn eindringt, ihn von außen nach innen zu einer neuen Verbindung umlagert, sondern wir erzielen eine Ausfällungsreaktion aus der ungemein geringfügigen L ö s u n g des Phosphates. Das zugesetzte $(NH_4)_2\,MoO_4$ bildet einen Niederschlag aus der Lösung, und dieser Niederschlag würde durch Abwaschen des Schliffes sofort entfernt werden, abgesehen davon, daß die Ausfällung durchaus nicht unmittelbar auf dem Phosphat selbst stattfinden wird, sondern in dessen Umgebung. Also das Auftreten der Blaufärbung kann allein als Reaktion, als höchst empfindliche Reaktion angesehen werden.

Dieses Verfahren kann aber in einfacher Weise zur Erkennung beziehungsweise zur Lokalisation des Phosphates im Dünnschliff oder auf der Schliffläche eines Gesteins verwendet werden. Man kann dabei so vorgehen: Man tränkt einen kleinen Filter mit der salpetersauren Molybdatlösung, erwärmt den abgedeckten Schliff ziemlich stark, aber ohne daß der Canadabalsam dünnflüssig wird, oder man erwärmt entsprechend das Gesteinsstück und preßt nun Schliff oder Gestein auf den feuchten Filter zirka ein bis zwei Minuten lang an. Dann legt man diesen Filter mit der Kontaktstelle nach oben auf einen zweiten mit der Benzidinlösung getränkten Filter darauf, so daß diese Lösung von unten aus eindringt. Dann hält man den ersten Filter über eine offene Ammoniakflasche und bekommt nun ein genaues Blaubild der Apatitkristalle des Schliffes auf dem Filter. Wenn man die Schliffkonturen auf dem Filter einzeichnet, kann man nun die Apatitkristalle im Schliff genau feststellen. Man kann auf diese Weise kleinste Kriställchen, über deren Apatitnatur man eventuell im Zweifel ist, rasch bestimmen, die optische Untersuchung ersetzend oder ergänzend.

Es sind in Tafel II einige Abbildungen in Blaufarbe von Schliffen gegeben. Ursprünglich war versucht worden, die Ab-

klatsche als solche zur Unterlage der Bilder zu verwenden. Leider ist dies nicht durchführbar, weil die Filter, auch wenn man auswäscht, stark vergilben, wohl wegen des Ammoniummolybdates. So konnten nur einige von den zahlreich ausgeführten Versuchen in Zeichnungen wiedergegeben werden.

Man sieht deutlich die unregelmäßige Verteilung der kleinen Apatitkörnchen, die namentlich in Fig. 1 genau die wenigen Stellen, in denen das Gestein an dieser Fläche Apatit enthält, wiedergibt.

Eine empfindliche Tüpfelreaktion auf Fluoride.

Von F. Pavelka.

(Aus dem chem. Laboratorium des Radiowerkes E. Schrack, Wien.)

Für den Nachweis von Fluor gibt es bisher wenige Methoden. Die wesentlichsten und zumeist angewendeten beruhen darauf, entweder aus Fluoriden Flußsäure freizumachen und diese durch Aetzung von Glas nachzuweisen, oder die fluorhaltige Substanz bei Gegenwart von SiO_2 zu erhitzen und das gebildete SiF_4 durch Einleiten in verdünntes Ammoniak zu hydrolysieren und die Gegenwart von Fluoriden an der ausgeschiedenen Kieselsäure zu erkennen[1].

In den letzten Jahren wurde auf die Bedeutung komplexchemischer Reaktionen für analytische Zwecke vornehmlich durch zahlreiche Arbeiten von Feigl und dessen Mitarbeitern hingewiesen[2]. In einer in dieser Zeitschrift veröffentlichten Mitteilung[3] wurde gezeigt, daß die Elemente Titan, Zirkonium und Thorium charakteristische Farbreaktionen mit Alizarin geben, denen offenbar die Bildung von sogenannten Innerkomplexsalzen zugrunde liegt. Dieselbe Wahrnehmung bezüglich des Zirkons hat bereits J. H. de Boer[4] gemacht. Boer hat darauf aufmerksam gemacht, daß die Zirkonalizarinverbindung in mineralsaurer Lösung beständig ist und durch Fluorion zersetzt wird. Später hat de Boer und Basalt[5] diese Erscheinung zur Grundlage einer titrimetrischen Fluorbestimmung gemacht, ohne daß jedoch auf die Durchführung eines qualitativen Nachweises und auf die Empfindlichkeit eingegangen worden wäre.

Die Zersetzung des Zirkoniumalizarinlackes durch Fluoride beruht offenbar darauf, daß die Beständigkeit eines Fluorozirkonkomplexsalzes größer ist als die eines Zirkoniumalizarinkomplexsalzes; dieser Umstand ist insofern bemerkenswert, als sonst innere Komplexsalze sehr beständig sind und der genannte Zirkoniumalizarinlack auch in mineralsaurer Lösung nicht zerfällt.

---

[1] Lunge-Berl, Handbuch der chem.-techn. Arbeitsmethoden, I 841, II 1045, 1002, III 621, IV 380, 328; Treadwell, Lehrbuch der analyt. Chem. I 413.

[2] Siehe Chem. Zentralblatt, von 1921 an.

[3] Pavelka, Mikrochemie, 1926, Heft 9/10.

[4] Chem. Weekbl. 21, 404 (1924).

[5] Ztschr. f. anorg. Chem. 152, 213 (1926).

Daß gerade Komplexreaktionen, die zu farbigen Umsetzungsprodukten führen, in Form von Tüpfelreaktionen eine neuartige mikrochemische Arbeitsmethode darstellen, ist an dieser Stelle[6] gezeigt worden. Die Zirkonalizarinkomplexbildung und ihre Zersetzung durch Fluorion ist ein neuerlicher Beweis für die mikrochemische Auswertungsmöglichkeit von Komplexreaktionen in Form von Tüpfelnachweisen. Sie gestattet auf neue und einfache Weise kleinste Mengen von Fluoriden neben anderen Säuren nachzuweisen.

Durchführung des Nachweises:

Der Nachweis wird durch Aufbringung der neutralen auf Fluor zu prüfenden Lösung auf mit Essigsäure befeuchtetes Zirkonalizarinpapier durchgeführt. Das Reagenzpapier bereitet man wie folgt: Es wird eine Lösung von Zirkonchlorid (bas.) hergestellt durch Erwärmen von käuflichem Zirkonhydroxyd (Zirconium oxydatum hydricum) mit verdünnter Salzsäure und Abfiltrieren des Rückstandes. (Zum Beispiel enthielt die verwendete Lösung 0,5 mg Zr/ccm.) Eine Menge dieser Lösung wird mit einer alkoholischen Lösung von Alizarin (Alizarin trocken, Kahlbaum) versetzt, bis ein geringer Ueberschuß vorhanden ist, der durch Ausäthern einer kleinen Probe (der Aether muß sich durch überschüssiges Alizarin gelb färben) festgestellt wird. Man erwärmt nun etwa zehn Minuten auf dem Wasserbad und tränkt mit dieser permanganatfarbigen Lösung geeignetes Filtrierpapier (zum Beispiel Weißband von Schleicher und Schüll) und läßt trocknen.

a) Reine Fluoridlösungen.

Man bringt auf das Reagenzpapier einen Tropfen 50prozentiger Essigsäure und darauf sofort einen Tropfen der zu untersuchenden Lösung. Bei Anwesenheit von nur 0,01 mg F entsteht auf dem roten Papier ein gelber Fleck. Bei kleineren Fluoridkonzentrationen empfiehlt es sich, die Reaktion durch Erwärmen des Papieres in einem Wasserdampfstrom zu beschleunigen.

b) Neben anderen Anionen.

Chloride, Nitrate, Azetate, Formiate, Sulfite, Borate, Jodate und Thiosulfate stören nicht.

Störend wirken Schwefel-, Phosphor- und Oxalsäure, da die Tendenz zur Bildung komplexer Zirkonschwefel- (Phosphor-)säuren sowie von Oxalatkomplexen ziemlich ausgeprägt ist.

[6] F. Feigl, Mikrochemie I 4.

Sulfation kann als Benzinsulfat fixiert werden, wobei es nicht nötig ist, den Niederschlag abzufiltrieren: Man tüpfelt und beobachtet auf der Rückseite des Reagenzpapieres. Oxalsäure zerstört man durch Glühen.

c) Flußspat.

Die Störung der Reaktion durch Schwefelsäureion und die dadurch bedingte Notwendigkeit seiner Abscheidung würde insofern ins Gewicht fallen, als der für Flußspat übliche Aufschluß mit konzentrierter H_2SO_4 vorgenommen wird. Dieser ohne Zweifel unangenehme Schwefelsäureaufschluß kann aber vermieden werden: CaF_2 läßt sich mit Leichtigkeit[7] durch verdünnte Salzsäure, die bei der Alizarinreaktion nicht stört, in Lösung bringen, wenn die Einwirkung der Salzsäure bei Gegenwart von Borsäure erfolgt. Hiebei bilden sich offenbar komplexe Fluorborsäuren. Diese verhalten sich aber gegen die Zirkoniumalizarinlacke wie die Flußsäure. Man verfährt folgendermaßen: Gepulverter Flußspat oder ein als CaF_2 zu identifizierender Niederschlag wird mit verdünnter Salzsäure, der auf 5 ccm zirka 0,5 bis 1 g Borax zugeführt wurden, übergossen und nach kräftigem Schütteln sofort ein Tropfen auf das Reagenzpapier gebracht und gedämpft: Es konnten so noch 0,06 mg CaF_2 sicher nachgewiesen werden.

Schließlich lassen sich Fluoride noch so nachweisen, daß nach einer bekannten Methode das flüchtige SiF_4 erzeugt und auf feuchtes Zirkonalizarinpapier einwirken gelassen wird, die gebildete HF färbt das Reagenzpapier gelb. In diesem Fall ist der Nachweis ohneweiters auch neben SO_4'', PO_4''' und C_2O_4'' möglich.

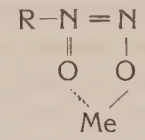
[7] Nach im Gange befindlichen Untersuchungen von F. Feigl.

Ueber einige neuere innere Komplexe des metallischen Nitrosophenylhydroxylamins und ihre Anwendung bei der mikrochemischen Analyse.

Von Ardoino Martini.

(Universidad Nacional del Litoral-Rosario de Santa-Fe, Argentinien.)

Dem Chemiker O. Baudisch[1] verdanken wir die ersten Studien und Untersuchungen über die inneren Komplexe des Nitroscarylhydroxylamins, denen in Uebereinstimmung mit der Feststellung Werners die allgemeine Formel



zukommt. Ihre strukturelle Bildung nähert sich nach Pfeiffer[2] den metallischen Verbindungen des Isonitrosektons; denn auch bei ihnen ist das Metallatom durch eine primäre Wertigkeit an eine oxyme Funktion und durch eine andere sekundäre an ein zweiwertiges Sauerstoffatom gebunden.

Unter den zahlreichen komplexen Salzen Baudischs verdient das hervorgehoben zu werden, das die Formel

hat und das im Handel unter dem Namen Kupferon zu beziehen ist. Eine seiner charakteristischen Eigenschaften ist nämlich die, mit Kupfer und Eisen schwerlösliche innere Komplexe zu ergeben, weshalb es zur gravimetrischen Bestimmung beider Metalle dient. Bei meinen Untersuchungen benützte ich diese von der Firma Merck bezogene Substanz.

Ihre Eigenschaften sind folgende: Im festen Zustand besteht sie aus perlmutterartigen gelblichweißen Schuppen; ihr Geruch ist stark und durchdringend. Die Substanz ist im Wasser löslich, dem

[1] O. Baudisch, Chemiker-Zeitung 33, 1998 (1909), und H. Rom, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 49, 203 (1916).

[2] Paul Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, F. Enke, Stuttgart 1927.

sie eine hellgelbe Farbe verleiht. Die Lösung ist unmittelbar nach der Filtrierung gut durchsichtig, aber später wird sie leicht trüb.

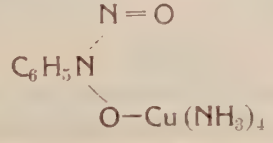
Ich bereitete eine fünfprozentige Lösung, derer ich mich bei meinen weiter unten beschriebenen Versuchen bediente.

Ich nahm mir zunächst vor, festzustellen, ob die Salze des Fe und Cu im mikrokristallinischen Zustande mit dem erwähnten Reagens ausfielen und im bejahenden Falle, ob sie spezifische Formen lieferten, um die in Rede stehenden Kationen zu erkennen.

So ging ich also vor und gebrauchte die übliche mikrochemische Technik, aber in beiden Fällen mit wenig befriedigenden Resultaten. Mit einprozentiger Eisenperchloridlösung erhält man einen ziegelroten Niederschlag, der, unter dem Mikroskop untersucht, eine Menge sphärischer Kristalle und mielyne Formen orangeroter Farbe zeigt. Mit einer anderen Lösung von Kupferchlorid gleicher Verdünnung und dem gleichen Reagens erhält man einen weißen Niederschlag, der dann, unter dem Mikroskop beobachtet, in Form amorpher grauweißer Plättchen erscheint, aus denen sich in wenigen Augenblicken einige nadelförmige, dicht verfilzte Kristalle entwickeln. Weder die eine noch die andere Reaktion ist mikrochemisch empfehlenswert.

Wenn man dagegen die zweite Reaktion wiederholt, nachdem man zuerst einen Tropfen des Kupfersalzes mit Ammoniak im Ueberschuß bis zur Auflösung des gelatinösen Niederschlages von Kupferhydrat behandelt, welch letzterer sich am Anfang unter Bildung des komplexen Ions $Cu(NH_3)_4$ tiefblauer Farbe abscheidet, so bildet sich mit dem Kupferon zuerst ein feiner Niederschlag, der später reichlicher wird, besonders wenn man das Ganze nach dem von D e n i g é s angegebenen Verfahren, um den Vorgang der Kristallisation zu beschleunigen, mit einem sehr feinen Glasstab umrührt.

Prüft man dann unter dem Mikroskop diesen Niederschlag, dem man die Formel



zuteilen kann, so sieht man, daß er von zahlreichen Kristallen gebildet wird, die teils vereinzelt, teils sternförmig angeordnet sind und grünlichgraue Farbe haben. (Siehe Fig. 1, Tafel III.)

Ich machte darauf Versuche mit Lösungen anderer Kationen und erhielt in jedem Falle die Resultate, die ich nachstehend wiedergebe:

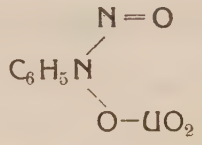
Cadmium. Ich gebrauchte eine einprozentige Lösung von $CdCl_2$, und nach der in früheren Arbeiten schon beschriebenen Technik behandelte ich einen Tropfen dieser Lösung, der auf einen Objektträger gebracht wurde, mit einem Tropfen des Reagens, den ich an die Ränder des ersten Tropfens anfließen ließ. Resultat: eine Menge farbloser nadelförmiger Kristalle, die in Form von Bündeln vereinigt sind und die rasch an Zahl und Dicke zunehmen.

Wiederholte man die Reaktion mit einer anderen Lösung von 1 : 1000, so ergab sie mit aller Deutlichkeit dieselben kristallinischen Formen. (Fig. 2, Tafel III.)

Uran. Behandelt man einen Tropfen einer einprozentigen Uranitratlösung mit Spuren des Reagens, so scheidet sich ein gelber Niederschlag ab, der dann, unter dem Mikroskop beobachtet, die Skelette von Kristallen zeigt, die in Fig. 3, Tafel III, wiedergegeben sind, hellgelbe Farben haben und stark lichtbrennend sind.

Beobachtet man sie dann mit dem Polarisationsmikroskop — großes Modell Leitz — so ergibt sich, daß sie alle zum kubischen System gehören, weil sie einfache Lichtbrechung zeigen, denn sie bleiben zwischen gekreuzten Nikols in jeder Stellung dunkel. In einer Uransalzlösung von 1 : 1000 geht die Reaktion gleichfalls vor sich, obwohl mit größerer Langsamkeit, dagegen sofort, wenn man vor dem Reagens einen Tropfen Alkohol hinzugibt und schließlich die ganze Flüssigkeit mit einer Goldfeder oder einem Glasstäbchen umrührt. Die gleichen Kristalle bilden sich auch in einer Ionenmischung, die die gewöhnlichsten Kationen enthält, was die außerordentliche Empfindlichkeit und Spezifität der Reaktion dartut.

Der neue Komplex, dessen wahrscheinliche Formel



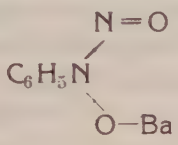
ist, stellt deshalb die für die Uranverbindungen empfehlenswerteste Form der Erkennung dar und ist mikrochemisch allen übrigen Untersuchungsformen überlegen.

Barium. Wenn man einen auf einen Objektträger gebrachten Tropfen einer einprozentigen Lösung von $BaCl_2$ über der Flamme

eines Spiritusbrenners bis zum Siedeanfang erhitzt und ihn dann mit einem Tropfen Baudischsalzes behandelt, den man an die Ränder des ersten Tropfens anfließen läßt, so bildet sich sofort ein weißer Niederschlag, der, unter dem Mikroskop beobachtet, zuerst zahlreiche nadelförmige Kristalle erkennen läßt, die vereinzelt oder in Gruppen vorkommen; dann sieht man große, farblose, vereinzelte und verzerrte Kristalle, die in Fig. 4, Tafel IV, wiedergegeben sind.

Wenn man sie dann mit dem Polarisationsmikroskop untersucht, so lassen sie die folgenden optischen Eigenschaften erkennen: sehr deutliche Zweifarbigkeit, starke Lichtbrechung, schräge Extinktion, mit einem Winkel, der zwischen 45 Grad und 65 Grad schwankt.

Infolgedessen muß man die Kristalle als zum triklinen Systeme gehörig betrachten, und die Formel, die ihnen zukommt, ist folgende:



Wenn man die Reaktion mit einer Chlorbariumlösung von 1 : 1000 wiederholte, so ergab sie mit aller Deutlichkeit dieselben Kristalle.

Calcium. Wenn man, wie im vorhergehenden Falle, mit Ausnahme der Erwärmung und mit 1%- und 1‰-Lösungen von $CaCl_2$ arbeitet, so erhält man die Kristallformen, die in Fig. 5, Tafel IV, wiedergegeben sind.

Strontium. Befolgt man dieselbe Technik mit 1%- und 1‰-Lösungen von $SrCl_2$, so beobachtet man unter dem Mikroskop die Kristalle, die in Fig. 6, Tafel IV, dargestellt sind.

In einer Ionenmischung, die alle der gewöhnlichsten Kationen enthielt, wiederholte ich die Reaktionen unter denselben Versuchsbedingungen, die ich für das Barium angegeben habe, und erhielt die Kristalle, diese Kations und außerdem die übrigen oben beschriebenen Kristallformen.

Aus diesen Ausführungen ergeben sich mannigfache Folgerungen:

1. Das Kupferon kann man als spezifisches Reagens gebrauchen und ist von äußerster Empfindlichkeit bei Uran und Barium sogar in den komplexen Ionenmischungen.

2. Das Baudischsalz selbst kann man vorteilhaft bei mikrochemischen Kontrollreaktionen auf Cu, Cd, Ca und Sr gebrauchen.

3. Um Cd, Cu und Sr, die infolge ihrer ausgesprochenen Aehnlichkeit schwerer zu unterscheidende Kristallformen darstellen, auseinanderzuhalten, kann man auf folgende Weise vorgehen: Nachdem man die drei Kationen mit Kupferon gefällt hat, fügt man das Reagens NaBr und Brucinacetat hinzu, und es erscheinen, wenn man den Vorgang mit dem Mikroskop beobachtet, die charakteristischen Kristalle des Cd, die ich in einer früheren in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit beschrieben habe[3].

Wenn man darauf dieselbe Reaktion wiederholt und dem von dem Baudischsalz gebildeten Niederschlag einen Tropfen gesättigter Natriumselenitlösung hinzufügt, so sieht man beim Beobachten der Reaktion unter dem Mikroskop sich linsenförmige, vereinzelte und gruppenförmige Calciumselenitkristalle abscheiden, die ich in einem früheren, in der Zeitschrift der Nationaluniversität Cordoba veröffentlichten Artikel beschrieben habe[4].

Ich muß als sehr wichtige Schlußbeobachtung bemerken, daß es nötig ist, die eventuelle saure Originalionenlösung mit Alkalien oder Natriumacetat zu neutralisieren.

---

[3] Mikrochemie 1/6, 1928.

„Sobre dos nuevas reacciones microquímicas de extrema sensibilidad de las sales de Cadmio" por el Prof. Dr. Ardoino Martini. Anales de la Asociación Química Argentina, Tom. XV, No. 77, pág. 52.

[4] „Nuevas contribuciones al anális microquímico mineral" por el Prof. Dr. Ardoino Martini. Revista de la Universidad Nacional de Córdoba. Año XII. Nr. 10—12 (Octubre—Diciembre de 1925).

Ueber Tüpfelanalyse.

(Entgegnung auf Dr. F. Feigls Artikel[1].)

Von W. P. Malitzky, Odessa.

Die Hefte 1 bis 6 der „Mikrochemie" (1928) enthalten einen Artikel von Dr. F. Feigl „Ueber Tüpfelanalyse", der eine Uebersetzung der früher in russischer Sprache im „Chem.-Pharm. Journ." Nr. 11 bis 12 (Odessa 1926) veröffentlichten Mitteilung desselben Verfassers darstellt.

Auf die von Dr. F. Feigl gegen mich erhobenen Beschuldigungen habe ich einige Erklärungen gegeben[2], die ich auch hier anführe.

1. Auf wesentliche Unterschiede seiner Arbeiten von den Versuchen anderer Forscher hinweisend, wirft mir Dr. Feigl vor: „Malitzky hat, wenn er auf meine Arbeiten zu sprechen kam, nicht nur wenig Aufmerksamkeit der Literatur über die qualitative Analyse geschenkt oder keinen Wunsch gezeigt, dieselbe zu beachten, sondern er hat auch die neueste Literatur nicht hinreichend berücksichtigt"; etwas weiter wird von Dr. Feigl ein Verzeichnis seiner Arbeiten angeführt, die „der Aufmerksamkeit des erwähnten Forschers entgangen sind"; ferner bemerkt Dr. Feigl, auf E. Hausers Arbeit verweisend, daß „auch diese Arbeit von Malitzky ... übersehen worden ist".

Was die von Dr. Feigl angeführten Unterschiede seiner Methode von denen anderer Untersucher anlangt, so werden diese von mir in vollem Maße anerkannt und wurden nie von mir bestritten.

Die gegen mich vorgebrachte Beschuldigung einer ungenügenden Berücksichtigung der Literatur wäre begründet, wenn ich nicht allein die Erörterung der Methode von Herrn Professor N. A. Tananaeff — was den Inhalt meines Aufsatzes bildete — sondern auch die Darlegung der Dr. Feiglschen Arbeiten mir zur Aufgabe gemacht hätte. Indes war in meinem Artikel eingangs gesagt: „Das Wesentliche der Arbeiten von Dr. Feigl ist bereits in dieser Zeitschrift erörtert worden (Chem.-Pharm. Journ. Nr. 1—2, 1926). Ohne nun diese eingehend zu betrachten, will ich bloß bemerken ..." —

---

[1] Mikrochemie, 1928, 50.

[2] Chem.-Pharm. Journ. Nr. 3—5 (Odessa 1927).

Ich muß zugeben, daß eine bedeutende Anzahl von Arbeiten in dem von Dr. Feigl angeführten Verzeichnis mir nicht bekannt war: Schuld daran ist das Nichtvorhandensein in den Bibliotheken zu Odessa der meisten chemischen Zeitschriften des Zeitraumes von 1914 an. Durch diese Lücke in der den Chemikern zu Odessa zugänglichen Literatur ist wohl auch der Umstand bedingt, daß in der Abhandlung von Herrn A. Komarowsky „Ueber die Tüpfelanalyse von Fr. Feigl[3]" Hinweisungen auf viele im Verzeichnis von Dr. Feigl stehende Arbeiten fehlen.

2. Dr. Feigl führt meine Worte an: „Die von Dr. Feigl angegebenen Tüpfelreaktionen erweisen sich — da sie wenig zeitraubend sind — entweder bei vorläufiger orientierender Analyse anwendbar oder als Vervollständigung der üblichen qualitativen Analyse zur Nachweisung getrennter Kationen." — Uebrigens ist auch Herr A. Komarowsky, der Verfasser der Abhandlung „Ueber die Tüpfelanalyse von Dr. F. Feigl", zu dem gleichen Urteil gekommen, indem er bemerkt: „Ich glaube, daß sie als vorzügliches **Hilfsverfahren** zur Identifizierung verschiedener Stoffe bei der bei uns **üblichen qualitativen Analyse** Verwendung finden kann."

„Demgegenüber", führt Dr. Feigl aus, „ist die vollständige Analyse der **dritten** analytischen Gruppe nicht allein von mir (Feigl) beschrieben, sondern auch von Herrn E. Hauser an 220 Fällen nachgeprüft."

Dies kann nun aber das obenangeführte Urteil über Doktor Feigls Methode nicht ändern; ich beharre bei meiner früheren Erklärung, daß „auf Grund von Dr. Feigls Angaben keine Analyse einer komplizierten Mischung möglich ist, da die Reaktionen auf einige Metalle lediglich bei Nichtvorhandensein einer Reihe anderer Metalle deutlich und kennzeichnend ausfallen". Die von Dr. Feigl angeführten Daten bekräftigen ja nur diesen Satz.

3. Dr. Feigl macht mich darauf aufmerksam, „daß über die Sicherheit und Exaktheit der Methode von Tananaeff, wie es scheint, keine anderen dokumentarischen Daten vorliegen, außer denen, die von Tananaeff selbst angeführt werden".

Ich muß sagen, daß ich, im „Chem.-Pharm. Journ." Tananaeffs Methode besprechend, außer den von Tananaeff angeführten Daten noch über einiges Material verfügte, das die Ergebnisse der von mir parallel — sowohl mit der üblichen Methode

[3] Chem.-Pharm. Journ. Nr. 1—2, Odessa 1926.

der qualitativen Analyse, als auch mit dem Tananaeff-Verfahren — ausgeführten Analysen einer Reihe von Stoffen bildeten. Nun haben sich diese Beobachtungen ausgedehnt und bestehen in 40 parallelen Analysen verschiedener Stoffe (in der Hauptsache Legierungen). In keinem einzigen Falle konnte ich Abweichungen zwischen den Ergebnissen der gewöhnlichen Analyse und der nach dem Tananaeff-Verfahren ausgeführten konstatieren. Ich bin nun in der Lage, dazu noch beizufügen, daß die zweijährige Praxis der Aufgabelösungen von Studenten, die unter meiner Leitung sich mit der Tüpfelanalyse vertraut machen, ebenfalls die hinreichende Sicherheit der Methode von Tananaeff in vollem Maße bestätigen.

4. In Anbetracht dessen ist der Mangel in der Literatur „anderer dokumentarischer Daten außer denen, die von Tananaeff selbst angeführt werden", durchaus nicht ausreichend, um den in meinem vorigen Artikel ausgestellten Satz: „Tananaeff ist es gelungen, eine neue systematische Tüpfelmethode zur Bestimmung von Elementen der ersten, zweiten und dritten Gruppe **bei gemeinsamer Gegenwart der ersteren** zu schaffen", erschüttern zu können.

Meiner Ansicht nach liegt darin eine (und vielleicht die wichtigste) der Eigentümlichkeiten der Tananaeffschen Methode, auf Grund deren ich mir erlaubt habe, den Ausbau einer derartigen Methode „als eine der größten Errungenschaften der russischen Wissenschaft in der Periode nach der Revolution" zu bezeichnen. Selbstverständlich ist es möglich, daß dieser Standpunkt, wie auch jede persönliche Meinung, von meinen Kollegen nicht geteilt wird.[4]

5. Ich erachte es für notwendig, darauf hinzuweisen, daß der größte Teil der Tananaeffschen Tüpfelreaktionen in dem am 3. November 1924 erschienenen Hefte der Zeitschrift für anorg. und allg. Chemie veröffentlicht worden war[5]; dennoch bin ich auf keinerlei Einwände oder Ansprüche anläßlich Tananaeffs

[4] Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß Prof. M. A. Bloch in der Abhandlung. „Die Chemie in S. S. S. R. in den letzten zehn Jahren", Ztschr. d. Russisch. Phys.-Chem. Gesellsch., Bd. LX, H. 5 (1928)] in der Uebersicht der Arbeiten über analytische Chemie schreibt: **„In erster Reihe** müssen wir N. A. Tananaeff nennen, der erfolgreich und kontinuierlich die Tüpfelmethode ausgebaut hat, die die Untersuchung von minimalen Stoffmengen ermöglicht."

[5] B. 140, H 3.

Arbeit seitens Dr. Feigls in der chemischen Literatur für die Jahre 1924, 1925 und 1926 gestoßen; es ist anzunehmen, daß Doktor Feigls Artikel in Nr. 11—12 (November-Dezember) 1926, Chem.-Pharm. Journ. die einzige Publikation dieser Art ist. Ich denke, daß das Ausbleiben von Einwendungen und Erklärungen seitens Doktor Feigls in der Zeit von über anderthalb Jahren, die zwischen dem Erscheinen des Heftes der Zeitschrift für anorg. und allg. Chemie mit der Arbeit von Tananaeff und der Veröffentlichung meines Aufsatzes (Mai-Juni 1926) verflossen sind, mit zu der Annahme berechtigte, daß Dr. Feigl überhaupt keine Einwände hat. Ueber seine Stellungnahme zu N. A. Tananaeffs Methode hat sich Dr. Feigl erst nach dem Erscheinen meiner Abhandlung in Nr. 5—6 Chem.-Pharm. Journ., 1926, ausgesprochen. Auf diesen Teil des Dr. Feiglschen Artikels gehe ich nicht ein, da er bereits von N. A. Tananaeff in Nr. 3—5 Chem.-Pharm. Journ., 1927, beantwortet worden ist.

Mit dieser Entgegnung schließen wir die Diskussion über diese Abhandlungen in unserer Zeitschrift. Die Redaktion.

Tafel I.

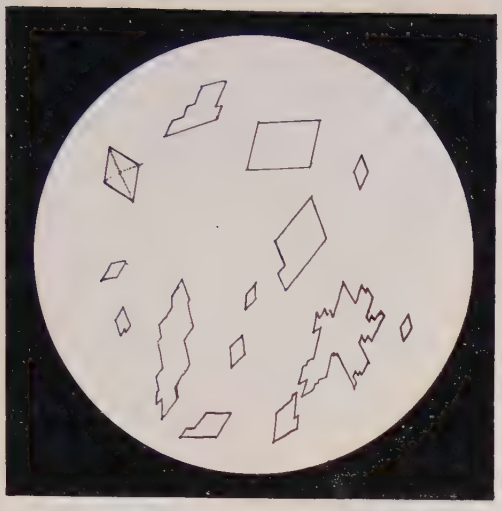


Fig. 1. Cristaux de chlorhydrate d'Yohimbine.

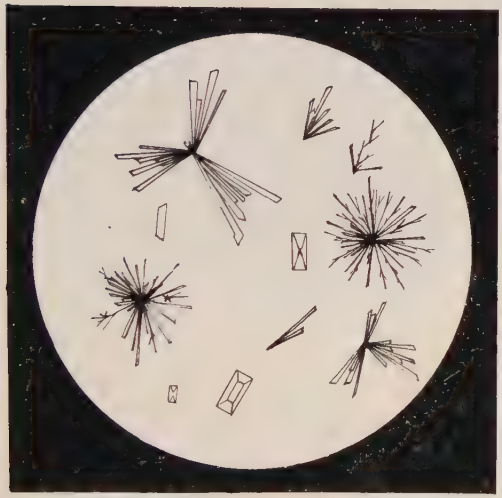


Fig. 2. Cristaux d'Yohimbine.

„Mikrochemie" 1928. M. Georges Denigès. Seite 113.

Tafel II.

Fig. 1.
Dünnschliff von Granit aus Mauthausen.

Fig. 2.
Dünnschliff des gleichen Granites, aber von einem anderen Apatitärmeren Vorkommen.

Fig. 3.
Anschliff eines Hornblendeschiefers.

Tafel III.

Fig. 1. Kupfer mit Kupferon.

Fig. 2. Cadmium mit Kupferon.

Fig. 3. Uran mit Kupferon.

Tafel IV.

Fig. 4 Barium mit Kupferon.

Fig. 5. Calcium mit Kupferon.

Fig. 6. Strontium mit Kupferon.

„Mikrochemie“ 1928. Ardoino Martini. Seite 152.

an Einwaage verbrannt wird, gleichkommen. Irgend welche besondere Bemusterung vor der Mikroverbrennung wurde von uns nicht mehr vorgenommen; für die Makro- wie für die Mikrobestimmung diente eine vorschriftsmäßig bemusterte, durch ein — 1400 Maschen pro Quadratzentimeter — Sieb geschlagene 125-g-Probe. Folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Werte:

	Zirka 200 mg Makroeinwaage		Zirka 10 mg Mikroeinwaage	
	% C	% H	% C	% H
Förderkohle . .	77,94	4,28	77,82	4,17
Nußkohle . . .	82,59	4,67	82,49	4,64
Anthrazit	81,20	4,30	81,33	4,26
Mitteldeutsche Braunkohle . .	59,44	6,28	59,26	6,29
Humuskohle . .	50,18	5,22	50,20	5,41
Lignit	41,90	5,81	41,86	5,85

Die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung in Kohlen und ähnlichem kann in etwa einer Stunde bequem erledigt werden. Besondere Vorsichtsmaßregeln bei der Verbrennung sind nicht nötig, da die Kohle rasch entgast ist und man dann das Platinschiffchen direkt mit dem Bunsenbrenner erhitzen kann. Wir setzen zur Zeit die Versuche der Mikro-Kohlen-Wasserstoffbestimmung in anderen technischen Produkten fort.

Für die Verbrennung von carbidisch gebundenem Kohlenstoff (zum Beispiel in Eisen, Siliciumcarbid und ähnlichen Produkten) haben wir eine Apparatur angefertigt, bei welcher der vordere Teil des Verbrennungsröhrchens, in dem das Porzellanschiffchen steht, durch einen kleinen, verschiebbaren Heraeus-Ofen (11 cm lang; 20 mm l. W.) auf zirka 1350 Grad erhitzt werden kann. Die übrigen Teile der Apparatur sind in derselben Weise wie oben beschrieben angeordnet.

Zur

Bestimmung des Phosphors

in Hefen, Melassen und ähnlichem benützten wir die von Lieb und Wintersteiner[10] angegebene Methode. Die Ein-

essante Versuche über die Mikroanalyse von Substanzgemischen, wobei die Frage der Erzielung von Durchschnittsproben ausgiebig behandelt wird, mitgeteilt.)

[10] H. Lieb und O. Wintersteiner, Mikrochemie 1924, Seite 78.

wagen betragen bei Hefen etwa 20 bis 30 mg, bei Melassen (je nach dem Phosphorgehalt) bis zu 200 mg. Verascht wird im Mikro-Kjeldahl-Kölbchen mit Perhydrolschwefelsäure und im übrigen nach den Angaben der genannten Autoren verfahren.

Mikro-Elektroanalyse.

Die von Pregl ausgearbeitete Methode zur mikroanalytischen Kupferbestimmung in Gemüsekonserven[11] läßt sich mit gutem Erfolg auch bei der Bestimmung von Kupferspuren in mancherlei technischen Produkten benützen. Als einige Beispiele aus unserer Praxis mögen folgende dienen: Bestimmung minimaler Mengen von Kupfer in destilliertem Wasser, in Harnstoff, in Ammoncarbonat, weiter in Formaldehyd, Paraformaldehyd und ähnlichen Stoffen. Wir gehen dabei in der Weise vor, daß wir einen aliquoten Teil der zu untersuchenden Probe verdampfen oder durch sachgemäßes Erhitzen zersetzen, die Asche mit Salpetersäure digerieren und aus der schließlich erhaltenen schwefelsauren Lösung die Kupferspuren kathodisch bei zirka 2 Volt und unter Erwärmen abscheiden. Manchmal setzen sich auf der Kathode mit dem Kupfer auch geringe Mengen an Eisen und Zink ab; durch Polwechsel wird der Kathodenbelag wieder gelöst und dann das in der Lösung befindliche Kupfer erneut kathodisch niedergeschlagen. Ueber die recht zweckmäßig konstruierte Pregl'sche Mikroapparatur zur elektrolytischen Kupferbestimmung weiteres zu bemerken, erübrigt sich.

Auch für die Bestimmung geringer Bleimengen in Stoffen obiger Art benützen wir neuerdings die Mikro-Elektroanalyse. Das Blei wird nach entsprechender Vorbereitung der Probe anodisch an einem mattierten Platinschälchen (zirka 3 cm Durchmesser) unter Verwendung einer kleinen Scheibenkathode bei zirka 2 Volt und 0,5 Ampère niedergeschlagen. Die Temperatur des Elektrolyten beträgt 60 bis 70 Grad; als Heizgestell (und Stromzuleitung) für das Schälchen kann man zweckmäßig das Untergestell und den Kupferblock des Pregl'schen Trockenblockes[12] benützen. Bemerkt sei noch, daß der Elektrolyt nicht zu salpetersauer sein darf; er soll in 10 ccm 1,5 ccm konzentrierte Salpetersäure enthalten. Das Schälchen ist durch ein halbiertes Uhrglas bedeckt;

[11] Pregl, Mikroanalyse 1923, Seite 164.

[12] Pregl, Mikroanalyse 1923, Seite 71.

nach Beendigung der Elektrolyse wird der Elektrolyt durch einen kleinen Heber abgezogen und das Schälchen mit destilliertem Wasser (ebenfalls unter Benützung des Hebers) gespült. Das abgeschiedene Bleisuperoxyd trocknet man bei etwa 200 Grad.

Die Mikro-Elektroanalyse scheint uns noch ziemlich ausbaufähig zu sein; auch dürfte ihre Verwendung in technischen Laboratorien aussichtsreich sein. Daß sie dort mit gutem Erfolg angewandt werden kann, zeigt die Arbeit von A. Benedetti-Pichler[13] über Mikro-Kupferbestimmung in Werkstättenabfällen, Metallaschen, Spänen und Kupferlegierungen.

Mikrokolorimetrische und -nephelometrische Methoden.

Mikrokolorimeter werden von einer ganzen Anzahl einschlägiger Firmen in den Handel gebracht; uns stehen hier zwei Instrumentchen zur Verfügung: das Bürkersche Mikrokolorimeter von Leitz, Wetzlar, und ein solches der Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin. Beide verlangen für die Bestimmung weniger als 1 ccm an Untersuchungsflüssigkeit. Diese Instrumente haben sich gut bewährt. Wir benützen sie unter anderem für Eisenbestimmungen mittels Rhodankali, für Chrombestimmungen über Natriumchromat, weiter für Ammoniakbestimmungen, Nitrat- und Nitritbestimmungen in Bodenlösungen. Die Bestimmung des Ammoniaks geschieht mit Neßlers Reagens, die des Nitrats über das intensiv gelb gefärbte Ammonsalz der Nitrophenoldisulfosäure[14]; Nitrit wird nach Ilosvay[15] über die rot gefärbte Verbindung der diazotierten Sulfanilsäure mit Alpha-Naphtylamin ermittelt. Auch nephelometrische Methoden haben wir zur Ermittlung gewisser Stoffe, zum Beispiel Chlorspuren, herangezogen; wir benützen das Kleinmannsche Nephelometer[16] mit Mikroeinrichtung.

In unserem kurzen Bericht glauben wir gezeigt zu haben, daß sich Mikromethoden mit gutem Erfolg auch in Industrielaboratorien

---

[13] Ztschr. f. analyt. Chem. 62, 1923, Seite 321.

[14] Vergl. dazu u. a. Nemec: Dtsch. Lwd. Presse 53, 50, vom 11. Dezember 1926.

[15] Siehe Treadwell, Quant. Analyse 1917, 295.

[16] Vergl. dazu Emich, Lehrbuch der Mikrochemie 1926, Seite 110, und Kleinmann, Kolloid-Ztschr. 27, 1920, Seite 236.

benützen lassen, ja, daß sie heutzutage dort schlechthin nicht mehr entbehrt werden können. Die Mikroanalyse ist, wie L. Moser im 1. Heft des 1. Jahrganges dieser Zeitschrift treffend bemerkt, nicht mehr ein selbständiges Sondergebiet, sondern eine Vervollkommnung der analytischen Methodik, die ein wertvolles Hilfsmittel im Rahmen unserer übrigen analytischen Behelfe bildet.

Ueber Fehlerquellen bei der organischen Mikroelementaranalyse.

II. Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung.

Von Friedrich Böck und Karl Beaucourt.

(Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Wien.)

Es ist klar, daß bei der mikroanalytischen Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung ein ganz besonderes Augenmerk der Reinheit der in das Verbrennungssystem eintretenden Gase gewidmet werden muß.

Als Verunreinigungen sind in der Praxis der mikroanalytischen C-H-Bestimmungen kohlenstoff- und wasserstoffhaltige Dämpfe erkannt worden, die von frischen Schläuchen an den durchziehenden Gasstrom abgegeben werden. Pregl,[1] der diese Erscheinung frühzeitig erkannt hatte, gab auch ein Verfahren an, diese Fehlerquelle durch „künstliche Alterung" herabzudrücken beziehungsweise auszuschalten. Friedrich[2] konnte durch die „künstliche Alterung" bloß eine ungenügende Schmälerung dieser ungünstigen Eigenschaft des Schlauchmaterials erzielen. Er fand, daß durch wiederholtes „künstliches Altern" die fehlerhaften Gewichtszunahmen der Absorptionsapparate sich wohl erniedrigten, und gibt der Meinung Ausdruck, daß die Pregl sche „künstliche Alterung" nur bei Schläuchen von ganz bestimmter Qualität genügt. Friedrich empfiehlt daher, die Schläuche während zweier Stunden mit 40 bis 50% Lauge bei Wasserbadtemperatur zu behandeln, sie nachher gründlich auszuwaschen und endlich zwei Stunden einen kräftigen Wasserdampfstrom durchzublasen.

Eine zweite Fehlerquelle liegt in den Gasen selbst. Sowohl der Sauerstoff als auch die Luft können verunreinigt sein oder bei der Füllung der Gasbehälter werden. Pregl empfiehlt, die Luft aus dem Freien zu entnehmen, da die Laboratoriumsluft begreiflicherweise mit wechselnden Mengen von Dämpfen organischer Lösungsmittel verunreinigt sein wird. Friedrich[3] hat die Beobachtung gemacht, daß Bombensauerstoff fallweise nicht den hohen Anforderungen, wie sie die Mikroelementaranalyse stellt,

[1] Die quantitative organische Mikroanalyse, 2. Auflage, Berlin 1923.
[2] Zeitschrift für angew. Ch., 36/481 (1923).
[3] Loc. cit.

entspricht. Er[4] konnte sich überzeugen, daß aus flüssiger Luft bereiteter Sauerstoff, der im Werk gegen Ende der Woche erzeugt wurde, manchmal verunreinigt, solcher am Beginn der Woche gewonnener, also nach Reinigung der Apparaturen und Maschinen, für die Zwecke der organischen Mikroelementaranalyse stets geeignet war. Friedrich leitet daher den Sauerstoff aus der Bombe über glühendes Kupferoxyd, wäscht ihn mit Lauge und leitet ihn dann gleich in den Gasbehälter, alles unter Einhaltung bestimmter Vorsichtsmaßregeln.

Wir haben ein mit Platinasbest gefülltes und elektrisch auf 600° C geheiztes Röhrchen zwischen Dreiweghahn und Blasenzähler eingeschaltet, das den Zweck hat, alle Verunreinigungen der Gase zu Kohlendioxyd und Wasser zu verbrennen, welche beide im Blasenzähler und U-Rohr sodann festgehalten werden; hiedurch sind auch mit nicht vorbehandelten Schläuchen beziehungsweise Gasen (Luft und Sauerstoff) einwandfreie Analysen gewährleistet. Um nach diesem Platinkatalysator keine Kautschukverbindung mehr zu verwenden, haben wir Blasenzähler, U-Rohr und Kapillare in einem Stück anfertigen lassen, was eine geringfügige Aenderung des U-Rohres notwendig machte.

Abbildung 1 stellt unsere Apparatanordnung dar.

Das Katalysatorröhrchen K, aus Supremaxglas gefertigt, besteht aus einem zylindrischen Rohr von 10 mm äußerem Durchmesser und 100 mm Länge, in welches von unten her das Gaszuleitungsrohr, 4 mm im äußeren Durchmesser, zentrisch eingeschmolzen ist und bis ans obere Ende des ersteren reicht. Das äußere Rohr geht in das Gasableitungsrohr über, das mittels Schliffes mit dem Blasenzähler verbunden wird. Die Befestigung der Schliffstellen erfolgt in üblicher Weise mit Königschem Glaskitt. Der Schliffteil des Katalysatorröhrchens besitzt eine rillenförmige Vertiefung, wodurch vermieden wird, daß die Gase eine mit überschüssiger Kittsubstanz belegte Zone durchstreichen.

Das Katalysatorröhrchen wird, vom noch offenen oberen Ende aus, mit feinzerteiltem 25%igen Platinasbest locker gefüllt, und zwar wegen Sichtmöglichkeit zuerst das innere und dann das äußere Rohr. Bevor das Röhrchen zugeschmolzen wird, überzeuge man sich, ob nach Verschluß mit einem Stopfen bei dem normalen Ueberdruck des Druckreglers die nötige Blasenfrequenz zu erzielen

[4] Privatmitteilung.

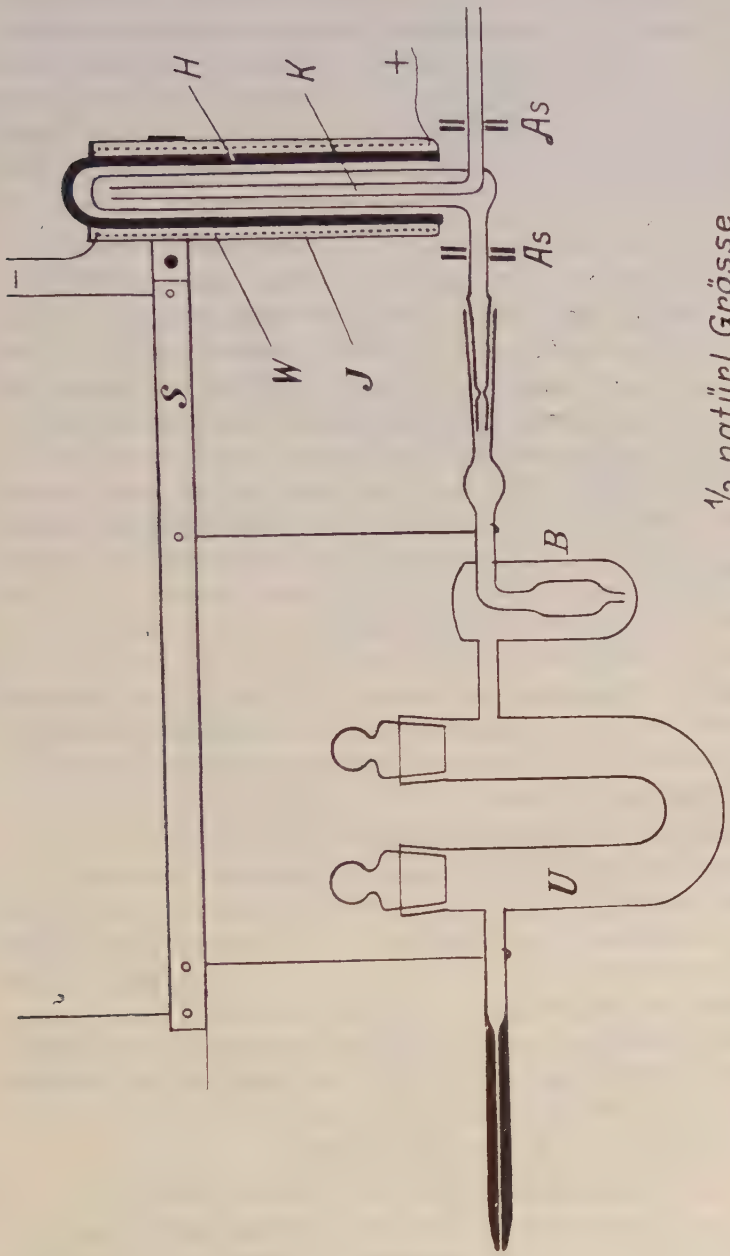


Abbildung 1.

ist. Der Platinasbest wird durch Glühen eines mit Platinchloridlösung getränkten, vorher mit Königswasser ausgekochten und mit Wasser gründlichst gewaschenen, sodann geglühten, faserigen Asbests hergestellt. Auch käuflicher 25%iger Platinasbest ist geeignet. Vor der erstmaligen Verwendung des Katalysatorröhrchens ist dieses ohne Anschluß an das U-Rohr mit dem Blasenzähler im Sauerstoff- beziehungsweise Luftstrom anhaltend auszuglühen, um die letzten Reste von sauren Anteilen zu entfernen.

Ueber das Katalysatorröhrchen wird der Heizkörper H gestülpt. Er besteht aus einem einseitig geschlossenen Rohr aus K-Masse der staatlichen Porzellanmanufaktur Berlin, $17 \times 13 \times 100$ mm, Artikel Nr. 0,10305, dessen Mantelfläche mit dem Heizdraht (Cekasdraht) W versehen ist. Zur Befestigung des Drahtes durchbohrt man am besten an jedem Ende des Porzellanrohres die Wand an zwei nahe beieinander liegenden Stellen; bei zwei- bis dreimaligem Durchschlingen und straffem Anziehen des Drahtes ergibt sich eine genügende Befestigung desselben, sowohl vor als nach erfolgter Bewicklung. Die Bewicklung des Rohres geschieht von Hand aus oder auf der langsam laufenden Drehbank; eine Führung, aus zurechtgeschnittenem Kork und einem Eprouvettenhalter mit starker Feder zusammengestellt, gestattet eine gleichmäßige Bewicklung. Die nötige Drahtlänge läßt sich ungefähr berechnen, die genaue Einstellung auf die gewünschte Temperatur erfolgt mittels Thermoelement und Widerstand nach vollständiger Adjustierung des Heizkörpers.

Nach der Bewicklung werden die beiden Enden des Heizdrahtes mit je zirka 10 cm langen Kupferdrähten verbunden, die ihrerseits mittels Klemmschrauben die Verbindung mit der Stromquelle ermöglichen. Das Röhrchen wird sodann mit befeuchtetem Asbestpapier und hierauf mit befeuchteter Asbestschnur I zwecks Fixierung der Windungen und Wärmeisolierung nach außen bewickelt. Nach dem Trocknen wird durch Vorschalten eines Widerstandes der Heizstrom soweit gedrosselt, daß an der heißesten Stelle eine Temperatur von 600° C. herrscht. (Energieverbrauch zirka 88 Watt. 2,7 m 0,2 mm Cekasdraht.)

Durch die lotrechte Stellung des Katalysatorröhrchens und Heizkörpers nach aufwärts in bezug auf die Achse des Verbrennungssystems ist ein schädlicher Einfluß der strahlenden Wärme auf die Schlauchverbindung beziehungsweise den Schliff

ausgeschaltet und übrigens sind die Ansatzröhren des Katalysatorrohres noch mit kleinen Asbestscheiben As versehen, so daß diese Stellen stets ganz kalt bleiben.

Zur Befestigung des ganzen Reinigungs- und Trocknungssystems ist am Heizkörper mittels Schelle ein mehrfach gelochter Messingblechstreifen S angebracht, der einerseits eine Aufhängung dieses an einem Stativ oder Haken, anderseits eine Unterstützung des U-Rohres samt Blasenzähler und Katalysatorröhrchen mittels Drahthaken ermöglicht.[5]

Im Laufe der Prüfung der Leistungsfähigkeit dieses Apparatchens ergab sich, daß die meisten in Verwendung gebrachten Schlauchsorten auch ohne „künstliche Alterung" im blinden Versuch keine nennenswerte, das Resultat der Analyse fehlerhaft beeinflußende Abgabe von „Schlauchgas" an die durchströmenden Gase erkennen ließen. Tabelle I gibt die diesbezüglichen Resultate wieder.

Tabelle I

Schlauchsorte	Versuchsbedingungen				mg H_2O	mg CO_2
Billige Qualität, Provenienz Reithoffer 1	1 m Schlauch zwischen Dreiweghahn und Katalysatorröhrchen. Gasstromgeschwindigkeit 3,5 ccm pro Minute	15 Min. O_2 30 Min. Luft	Katalysatorröhrchen	nicht geheizt	0,11	0,02
				geheizt	0,08	0,00
		15 Min. O_2 45 Min. Luft		geheizt	0,13	0,02
				nicht geheizt	0,11	0,02
Patentschlauch Bezug: Haack, Wien 2	Wie oben	15 Min. O_2 45 Min. Luft		nicht geheizt	0,10	0,02
				geheizt	0,07	0,02
				nicht geheizt	0,06	0,02

[5] Die Firma Paul Haack, Wien, IX. Garelligasse 3, liefert dieses Apparatchen vollständig adjustiert, mit Normalschliffen ausgestattet und derartig eingerichtet, daß durch direkten Anschluß an die 110 beziehungsweise 220 Volt Netzleitung die richtige Temperatur erreicht wird.

Schlauchsorte	Versuchsbedingungen			mg H_2O	mg CO_2
Paraschlauch, in Leinwand vulkanisiert. Angeblich engl. Provenienz 3	1,6 m; sonst wie oben	15 Min. O_2 45 Min. Luft	nicht geheizt	0,04	— 0,01
			geheizt	0,04	+ 0,03
Versuche im Jahre 1926 ausgeführt 4	2 m; sonst wie oben	12 Min. O_2 35 Min. Luft	nicht geheizt	0,11	0,09
			geheizt	0,03	0,03
			nicht geheizt	0,09	0,07
			geheizt	0,02	0,02
Paraschlauch, angeblich deutsche Provenienz und fabrikationsfrisch 5	1 m; sonst wie oben	15 Min. O_2 30 Min. Luft	nicht geheizt	0,14	0,28
			geheizt	0,05	0,03
			nicht geheizt	0,13	0,26

Diese Resultate und ähnliche Erfahrungen berechtigen uns, die Ansicht auszusprechen, daß jetzt im Handel erhältliches und entsprechend „abgelagertes" Schlauchmaterial für gewöhnlich „Schlauchgas" nur in Mengen abgibt, die im blinden Versuch keinen fehlerhaften Zuwachs der Absorptionsapparate verursachen beziehungsweise nach ein bis zwei blinden Versuchen diesen Zustand erreicht. Versuchsreihe 5 zeigt jedoch, daß bei fabrikationsfrischem Schlauchmaterial die Abgabe von Dämpfen aus diesem recht beträchtliche Werte annehmen kann und diese Abgabe auch durch längere Zeit anhält.

Um die Leistungsfähigkeit unseres Katalysatorröhrchens noch deutlicher hervortreten zu lassen, haben wir eine weitere Versuchsreihe angestellt mit absichtlich stark vergrößerter Verunreinigung der Gase.

Zu diesem Behufe wurde zwischen Dreiweghahn und Katalysatorröhrchen ein kleines, mit einem lockeren Wattebausch versehenes Rohr eingeschaltet; dieser Wattebausch wurde jeweils

mit einigen Tropfen der verunreinigenden Substanz befeuchtet (Raumtemperatur 23° C). In Tabelle II sind die diesbezüglichen Versuchsergebnisse zusammengestellt.

Tabelle II

Verunreinigung	Versuchsbedingungen			mg H_2O	mg CO_2
Xylol	Gasstrom-geschwindigkeit 3,5 ccm pro Minute 15 Min. O_2 30 Min. Luft	Katalysatorröhrchen	geheizt	0,10	0,01
			nicht geheizt	0,37	2,36
	15 Min. O_2 45 Min. Luft		geheizt	0,05	0,02
			nicht geheizt	0,63	3,33
Chlorbenzol	15 Min. O_2 30 Min. Luft		geheizt	0,06	0,05
			nicht geheizt	0,13	0,51
Nitromethan	15 Min. O_2 30 Min. Luft		geheizt	0,11	0,05
			nicht geheizt	0,15	0,14
1 m mit Leuchtgas unter Druck behandelter Schlauch. Vor der Analyse kurz durchgeblasen und $^1/_2$ Stunde liegen gelassen	15 Min. O_2 30 Min. Luft		geheizt	0,03	0,00
			nicht geheizt	0,08	0,11
	15 Min. O_2 45 Min. Luft		geheizt	0,06	0,01
			nicht geheizt	0,10	0,17

Derartige absichtlich vorgenommene Verunreinigungen der Gase mit Dämpfen kommen natürlich für die Praxis der Mikroanalyse nicht in Betracht. Zufällige Verunreinigungen durch Diffusion von Lösungsmitteldämpfen oder dergleichen durch die Gummischläuche liegen indessen wohl im Bereich der Möglichkeit; Cymol- oder Petroleumdämpfe zum Beispiel sind fast immer im

Verbrennungsraume, wenn auch in kleinen Mengen, anzutreffen und können bei mangelhafter Lüftung, zumal in kleinen Räumen, in diesem Sinne zur Wirkung gelangen. Wir haben, wieder in recht krasser Weise, derartige Verhältnisse herbeigeführt. Schlauch von einem Meter Länge, dessen Enden durch die Bohrungen eines Stopfens führten und dessen restlicher Teil spiralig zusammengelegt an demselben befestigt war, wurde durch Aufsetzen des Korkes auf ein Gefäß, in dem sich etwas Benzol befand, in mit Benzol gesättigte Luft eingebracht. Aus Tabelle III ist zu ersehen, daß Diffusion schon in kurzer Zeit merkbar wird und daß in größeren Zeitabschnitten eine Imprägnierung des Kautschukkolloides mit Benzol erfolgt, die eine nachhaltige verunreinigende Wirkung auf durchströmende Gase zur Folge hat.

Tabelle III

Verunreinigung	Versuchsbedingungen			mg H_2O	mg CO_2
1 Stunde mit Benzoldampf gesättigter Luft ausgesetzt. Temperatur 23° C	1½ Stdn. Luft 3,5 ccm pro Minute	Katalysatorröhrchen	nicht geheizt	0,12	0,44
Ueber Nacht derselben Wirkung ausgesetzt. Dann wurde der Schlauch ¾ Stunden an der Luft liegen gelassen, 300 ccm Luft durchgeleitet, wieder 1½ Stunden an der Luft liegen gelassen und nochmals 300 ccm Luft hindurchgeschickt	1 Stde. O_2 1½ Stdn. Luft		geheizt	0,98[6]	8,42[6]
	½ Stde. O_2 2 Stdn. Luft		nicht geheizt	9,02	43,94

Aus all dem bisher Gesagten geht hervor, daß das Platinkatalysatorröhrchen ein sicheres Mittel darstellt, um etwaige Verunreinigungen der Gase, seien sie in diesem von Haus aus vorhanden oder aus den Schläuchen an sich („Schlauchgas") oder durch Diffusion durch dieselben herrührend, vor Eintritt derselben in das Verbrennungssystem vollständig zu entfernen. Die „künstliche Alterung" der Schläuche (P r e g l), eine nötigenfalls entsprechende Reinigung der Gase (F r i e d r i c h) und die bisherigen Erfahrungen in der Mikroanalyse, lassen seine Anwendung wohl entbehrlich erscheinen; die mühelose Bedienung, einfache Adjustierung und geringe Raumbeanspruchung (zirka 8 cm Länge) im Verein mit der sicheren Ausschaltung von möglichen und

[6] Eine vollständige Entfernung des Benzols durch katalytische Verbrennung ist infolge ungenügender Sauerstoffmenge natürlich hier nicht zu erwarten.

erkannten Fehlerquellen sind uns jedoch Grund genug, die Fachgenossen auf dieses Apparatchen aufmerksam zu machen.

In unserer ersten Mitteilung über „Fehlerquellen in der organischen Mikroanalyse“[7] haben wir die Diffusion von Flammengasen beziehungsweise Luft durch die erhitzte Glaswand als fehlerbedingenden Umstand erwogen, jedoch keine Bestätigung dieser Vermutung durch das Experiment gewinnen können. Wir haben unter Benützung der dort beschriebenen Apparatanordnung und Verwendung eines mit Kupferoxyd gefüllten Rohres die Verhältnisse nochmals in bezug auf die C-H-Bestimmung verfolgt. Die in Tabelle IVa und IVb zusammengestellten Versuchsergebnisse lassen erkennen, daß eine Diffusion von Gasen durch das Glas — wenigstens bei der eingehaltenen Temperatur von 600° C — nicht merklich ist.

Tabelle IVa

Versuchsbedingungen		Mantelgas	mg H_2O	mg CO_2
Gasstromgeschwindigkeit 3,5 ccm pro Minute. Katalysator geheizt. Reinigungs- und Absorptionsapparate bloß zu Beginn der Versuchsserie frisch gefüllt	30 Min. O_2 30 Min. Luft	Luft	0,03	0,00
	3 Stunden O_2 3 Stunden Luft	Luft a)	0,16	— 0,02
		CO_2 b)	0,13	— 0,04
		H_2 c)	0,12	— 0,09

Die negativen Kohlendioxydwerte in Tabelle IVa erklären sich, da diese Versuchsserie a) bis c) mit ein und derselben Füllung der Reinigungs- und Absorptionsapparate ausgeführt wurde, durch Wasserverlust aus dem Natronkalkrohr. Dem wurde in einer neuerlichen Versuchsreihe, deren Resultate sich in Tabelle IVb finden, dadurch Rechnung getragen, daß für jeden Einzelversuch die Reinigungs- und Absorptionsapparate frisch gefüllt wurden und außerdem an das mit Natronkalk und Chlorkalzium beschickte Natronkalkrohr noch ein gewogenes Chlorkalziumrohr angefügt war, dem erst das Schutzrohr folgte. Auf diese Weise verschwanden die negativen Kohlendioxydwerte. Die Gewichts-

[7] Diese Zeitschrift 1928/76.

zunahme des zweiten Chlorkalziumrohres zeigt aber, daß auch frisches Chlorkalzium im Natronkalkrohr eine Wasserverschleppung in der Richtung des Gasstromes nur für verhältnismäßig kurze Zeit hintanzuhalten vermag.

Tabelle IVb

Versuchsbedingungen	Mantelgas	mg H_2O	mg CO_2	
			Natronkalkrohr	Chlorkalziumrohr
Gasstromgeschwindigkeit 3,5 ccm pro Minute. Katalysator geheizt. 3 Stunden Sauerstoff und 3 Stunden Luft. Reinigungs- und Absorptionsapparate vor jedem Versuch frisch gefüllt	Luft a)	0,16	0,00	0,04
	CO_2 b)	0,13	0,02	0,04
	H_2 c)	0,13	0,01	0,06

Eine dritte Fehlerquelle, die aber für gewöhnlich keine Ueberschreitung der zulässigen Fehlergrenzen verursacht, vielmehr für die teilweise Unexaktheit des Blindversuches verantwortlich ist, hat ihren Grund in der Unzulänglichkeit der Absorptionsmittel. Schon Pregl betont die Wichtigkeit der Gleichwertigkeit des Chlorkalziums in bezug auf den Trockenheitsgrad im U-Rohr und in den Absorptionsapparaten. Diese Gleichwertigkeit läßt sich aber nur solange aufrecht erhalten, als Chlorkalzium und Natronkalk getrennt sind. Im U-Rohr — und dies gilt auch für das Natronkalkrohr — hat die notwendige Feuchtigkeit des Natronkalkes (nicht genügend feuchter absorbiert unvollständig) eine Beanspruchung des Chlorkalziums zur Folge. Es wird auch über Nacht oder während anderer kleinerer Analysenpausen zu einer teilweisen Wanderung des Wassers zum Chlorkalzium, also zu einem Ausgleich des Wassergehaltes kommen. Die Gase werden daher nicht mehr so trocken das U-Rohr passieren, als dies von Haus aus, ohne Gegenwart von feuchtem Natronkalk, möglich gewesen wäre; die Folge davon ist eine verhältnismäßig höhere Zunahme des noch wenig belasteten gewogenen Chlorkalziumrohres im blinden Versuch. Der das Chlorkalziumrohr trocken verlassende Gasstrom verursacht dann einen Wassertransport im Natronkalkrohr; nach einiger Zeit wird das Chlorkalzium im Natronkalkrohr das Wasser nicht mehr vollständig binden können und im blinden Versuch läßt sich eine Abnahme des Natronkalkrohres feststellen. Die Dauer-

versuche in Tabelle IVa und IVb, die in der dort angegebenen Reihenfolge ausgeführt wurden, stehen mit diesen Ueberlegungen in völligem Einklang.

Aus diesem Grunde nehmen wir auch noch Gewichtszunahmen des Chlorkalziumrohres bis zu 0,08 bis 0,10 mg, wenn nur die Zunahme des Natronkalkrohres 0,02 bis 0,03 mg nicht übersteigt, im Blindversuch als vollkommen brauchbar hin. Die erste bis zweite Testanalyse stimmt dann schon regelmäßig.

Ideale Absorptionsmittel wären zweifellos solche, die Wasser zu Substanzen ohne Wasserdampfpartialdruck (zum Beispiel Phosphorpentoxyd), beziehungsweise Kohlendioxyd ohne gleichzeitige Freimachung von Wasser aufnehmen.[8]

Flaschenträger[9] hat die von Blumer zuerst angegebenen Absorptionsapparate, die mittels Hähnen die Absorptionsmittel gegen die Atmosphäre abzuschließen gestatten, zweckentsprechend modifiziert. Wir können bestätigen, daß sie den Pregl röhrchen nicht nachstehen, nehmen von ihrer Verwendung jedoch Abstand, da sie in jeder Beziehung unbequemer zu handhaben sind. Uebrigens sind die Pregl schen Röhrchen so sehr gewichtskonstant, daß ein Abänderungsbestreben nicht besteht.

---

[8] Da derartige Versuche von anderer Seite im Gange sind, wollen wir vorläufig diese Frage nicht näher verfolgen.

[9] Zeitschrift für angew. Ch., 39/720 (1926).

Ein sehr empfindlicher Nachweis der Phosphorsäure in Mineralien und Gesteinen.

Von H. Leitmeier.

(Aus dem mineralogischen Institut der Universität Wien.)

Dem Mineralogen fehlt bis jetzt ein einfacher und empfindlicher qualitativer Nachweis der Phosphorsäure in Gesteinen. Es ist nun gelungen, eine schon früher von F. Feigl[1] angegebene Reaktion als vorzüglichen und raschen Nachweis der Phosphorsäure zu verwenden.[2] In der Verbindung $(NH_4)_3PO_4\,12MoO_3$ zeigt das komplex gebundene MoO_3 gegenüber ungebundenem MoO_3 eine veränderte Reaktionsfähigkeit. Normale Molybdate sind auf die organische Base Benzidin ohne Einwirkung, aber das komplex gebundene Molybdän im Phosphormolybdat reagiert unter Bildung eines blau gefärbten Oxydationsproduktes des Benzidins, sowie unter Bildung eines niederen Molybdänoxydes von gleichfalls blauer Farbe (Molybdänblau). Dadurch, daß gleichzeitig zwei blau gefärbte Körper entstehen, ist diese Reaktion als ungemein empfindlicher Nachweis, der auch als mikrochemischer gelten kann, anzusehen.

Die zur Reaktion notwendigen Lösungen sind:

Salpetersaure Ammonmolybdatlösung. Zirka 15 g käufliches chemisch reines Ammonmolybdat löst man in 100 Teilen Wasser auf und gießt diese Lösung in 100 ccm Salpetersäure (Dichte 1,2). Dabei fällt anfänglich weiße Molybdänsäure aus, die sich aber beim Umschwenken zu einer klaren Flüssigkeit auflöst.

Benzidinlösung. Zirka 5 g chemisch reines Benzidinchlorhydrat werden in 100 Teilen Wasser unter Zusatz einiger Kubikzentimeter Essigsäure und unter Erwärmen gelöst und klarfiltriert. Die genaue Einhaltung dieser Vorschrift für die Benzidinlösung ist aber durchaus nicht erforderlich. Nach den Erfahrungen F. Feigls kann jedes beliebige Mengenverhältnis angewendet werden.

Beide Lösungen sind in lichtabschwächenden Flaschen aufzubewahren.

Zum einfachen Phosphatnachweis mit diesen Lösungen kann man entweder etwas von der Molybdatlösung auf das auf Phosphorsäure zu prüfende Material tropfen, dann etwas von der Ben-

[1] F. Feigl, Zeitschrift für analyt. Chem. 61, 454 (1922); 74, 386 (1928).

[2] H. Leitmeier und F. Feigl, Min. u. Petrogr. Mitt. 38, 224 (1928).